



РОЖКОВА

Наталья Николаевна

**НАНОУГЛЕРОД ШУНГИТОВ:
структурные и физико-химические свойства, механизмы активации**

Специальность: 02.00.21 – химия твёрдого тела

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Санкт-Петербург
2013

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте геологии Карельского научного центра Российской академии наук, г. Петрозаводск

Официальные оппоненты: Шилова Ольга Алексеевна

доктор химических наук, доцент, заведующая лабораторией неорганического синтеза федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН

Чарыков Николай Александрович

доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник ЗАО «Инновации Ленинградских институтов и предприятий»

Приходько Александр Владимирович

доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры экспериментальной физики, института физики нанотехнологий и телекоммуникаций федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный политехнический институт (технический университет)»

Ведущая организация:

Химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова

Защита состоится 30.01.2014 г. в 14-00 часов в 19 ауд. на заседании диссертационного совета Д 212.230.09, созданного на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» по адресу: 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке СПбГТИ(ТУ). Замечания и отзывы в двух экземплярах, заверенные печатью, просим направлять на имя ученого секретаря по адресу: 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет). Справки по тел.: (812) 494-93-75; факс: (812) 712-77-91; e-mail: dissowet@technolog.edu.ru

Автореферат разослан «__» _____ 2013 г.

Ученый секретарь диссертационного совета.

кандидат химических наук, доцент



Малков А.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Материалы на основе углерода являются универсальными адсорбентами и фильтрами, носителями катализаторов, наполнителями широкого круга полимерных и неорганических связующих, основными компонентами биосовместимых материалов. Понятен возрастающий интерес к исследованию углеродных материалов нового поколения - фуллеренов, нанотрубок, луковичных структур и ультрадисперсных алмазов. Применение наночастиц углерода в традиционных физико-химических процессах увеличивает скорости реакций, массо - и тепло- обмена, однако контроль над этими процессами затруднен из-за усиления взаимодействия между наночастицами и их агрегации.

Получение наноуглеродных материалов связано с высокочувствительными технологиями в строго контролируемой инертной среде. Кроме того, синтезированные углеродные продукты требуют дополнительной химической обработки с помощью органических растворителей, кислот и термо- обработки для удаления примесей, аморфного углерода и т.д. Очистка НУ в большинстве случаев проводится методами «мокрой химии», что вызывает необходимость исследования взаимодействия НУ с водой и растворителями (*O'Connell et al, 2002; Korobov et.al, Kruger et al, 2005, Ošawa, 2007*). Очищенные продукты, как правило, представляют собой более или менее прочные агрегаты наночастиц, появляется необходимость их дезагрегации и стабилизации в различных средах. С этой целью в большинстве работ проводится функционализация наночастиц, широко применяются поверхностно-активные вещества (ПАВ), что усложняет состав и сужает сферу использования наноуглеродных материалов, прежде всего биомедицинскую (*Пиотровский; Ho et al. 2005*).

Природные материалы, содержащие НУ, заслуживают особого внимания как перспективные элементы в биологии и фармакологии (*Шунгиты...1984, Зайденберг и др. 1998*). Наибольший интерес исследователей и практиков вызывает шунгитовый углерод (ШУ) (*Чарыков и др., 2005*), представленный в концентрированном виде в высокоуглеродистых (до 98% углерода) шунгитовых породах Карелии, которые являются не только перспективным углеродным сырьем, но и природным источником НУ. Наноуглерод шунгитов отражает процессы глобального цикла углерода, являясь строительным материалом почв и осадков, носителем органических поллютантов. Его изучение вызвано необходимостью получения ответа на один из ключевых вопросов о

происхождении древнего докембрийского углерода шунгитов (~ 1.8 млрд. лет), пронизывающего породы различного генезиса и состава (*Jehlička J., 1992; Buseck et al. 1997, Melezhik et al. 2000*).

Применение высокоуглеродистых шунгитовых пород (шунгитов) в традиционных технологиях, когда не контролируются наноструктурные составляющие, сопровождается значительным изменением свойств шунгитов различных месторождений, как по глубине внутри одного разреза, так и в зависимости от способа получения и условий хранения готового продукта. Прогнозируемые свойства шунгитсодержащих материалов плохо воспроизводятся, что не позволяет использовать ценное углеродное сырье в ответственных высокотехнологичных процессах.

Для стабилизации свойств высокоуглеродистых шунгитов предлагаются высокозатратные технологии получения наноразмерных порошков, например, высокотемпературная обработка, приводящая к получению смеси карбида кремния и гиперфуллереновых структур (*Ковалевский, 2007*), или очистка шунгитовых пород от минеральных составляющих с использованием высокотоксичных химических реагентов и автоклавной обработки (*Алексеев, 2006*). Модифицирование предлагаемыми способами приводит не только к изменению структуры, но и к потере специфических свойств шунгитов. Изменяются пористость, функциональные группы на поверхности, выделяющие шунгитовый углерод (ШУ) как среди широко используемых традиционных углеродных материалов, графита, стеклоуглерода, углеродных саж (*Березкин и др. 2005*), так и среди синтетических наноуглеродных материалов. Исчезает главное отличительное свойство ШУ – способность смачиваться неполярными жидкостями и водой, т.е. его дифильность.

Новым объектом нанотехнологии стали открытые недавно графены - двумерная аллотропная модификация углерода, образованная слоем атомов углерода толщиной в один атом, находящихся в sp^2 -гибридизации и соединённых посредством σ - и π -связей в гексагональную двумерную кристаллическую решётку. Получение качественных образцов графенов является актуальной фундаментальной и практической задачей (*Geim, 2009*). Способы получения материалов на основе графенов, предлагаемые в настоящее время, включают в себя процедуру химического восстановления оксида графена, который, в свою очередь, получается в результате продолжительной ультразвуковой обработки окисленного графита, или термического расширения графита (*Qian et al, 2009*). Появляется возможность, и она использована в работе, сопоставить параметры графеновых структур со свойствами основных элементов шунгитового НУ,

охарактеризованных различными физико-химическими методами. В связи с этим выделение минимальных структурных элементов ШУ, определение их роли в формировании метастабильных углеродных кластеров, изучение их устойчивости в различных средах, а также оценка вклада основных структурных элементов (ОСЭ) в физико-химические свойства шунгитового углерода и разрабатываемых на его основе композиционных материалов, является актуальной фундаментальной и практической проблемой.

Интенсивное исследование фуллерена и его производных как теоретически охарактеризованной и синтезированной молекулярной формы углерода открыло перспективу разработки модели фуллереноподобного углерода шунгитов, в основе которой лежат глобулярные структурные элементы с характерными признаками фуллереноподобия, а именно: многослойные образования, содержащие полости и графитоподобные, деформированные слои, симметрия которых уменьшается от гексагональной до тригональной (*Ковалевский, 1994, 2007*). Однако данная модель не была подтверждена экспериментально, поскольку не удалось выделить эти элементы без изменения их формы и размера. Для подтверждения гипотезы о фуллереноподобии ШУ необходимо не только выделить, но и стабилизировать глобулярные кластеры ШУ, а также определить структурные элементы, формирующие как кластеры, так и в целом метастабильный углерод шунгитов. Изучение свойств ОСЭ, проведенное в работе, позволило получить ответ на вопрос об источнике дифильности шунгитового углерода, пролить свет на генезис шунгитовых пород, объяснить, что делает шунгиты сравнимыми по активности с ацетиленовой сажей и активированными углями, но в тоже время ставит их в один ряд по инертности со стеклоуглеродом.

В развитии современных технологий и нанотехнологий будущего немаловажную роль играет экологический аспект, поэтому в качестве тестового растворителя углеродных наноматериалов использовали воду, несмотря на кажущуюся гидрофобность углерода.

Серьезным препятствием на пути практического решения задачи выделения наночастиц является склонность всех наноуглеродных материалов к самопроизвольной агрегации, которая оказывается следствием высокоразвитой поверхности наночастиц, их избыточной поверхностной энергии, а также особых донорно-акцепторных свойств (*Sheka, 2011*). Агрегация сопровождается образованием кластеров и приводит к снижению потенциальной активности наночастиц. Структура и динамика образования углеродных кластеров и наномасштабной углеродной сетки в настоящей работе описана при сравнительном изучении наночастиц ШУ и синтетических углеродных материалов, исходя из их морфологического и генетического подобия.

Очевидно, что эффективность широкого применения шунгитовых пород в нанотехнологии напрямую зависит от решения вопросов, которые поставлены и решаются в работе.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с планом НИР ИГ КарНЦ РАН N173 ГР 01200013565, N150 ГР 01200851417, а также в проектах, руководимых автором, поддержанных: Минэкономразвития РК (2001, 2002, 2006, 2007 гг.), Шведской королевской академией наук (2002-2004 гг.), МНТЦ #2769 (2003-2005 гг.), SI-Visby N 00996/2008 (2009-2011 гг.), ОНЗ РАН-5 (2009-2013 гг.), проектов РФФИ с участием автора N 94-03-09975, 03-03-32473, 08-04-98825.

Целью работы является изучение природы многоуровневой структурной организации наноуглерода шунгитов и механизмов его активности в адсорбционных, каталитических процессах, при взаимодействии со средами различной полярности и прежде всего с водой, определение условий управления структурными свойствами НУ на разных стадиях агрегации.

Для достижения поставленной цели предполагалось решить следующие конкретные задачи:

1. Исследовать структуры и физико-химические свойства наноуглерода шунгитов в сравнении с наиболее близкими синтетическими аналогами: фуллеренами и наноалмазами с использованием комплексного подхода.
2. Разработать технологию получения устойчивой водной дисперсии наночастиц шунгитового углерода и определить механизмы стабилизации наночастиц ШУ в воде с использованием синтетических аналогов.
3. Разработать методический подход к определению основного структурного элемента и двухуровневой агрегации в структуре шунгитового углерода.
4. Определить условия активации и стабилизации наноразмерных частиц углерода, полученного при конденсировании водной дисперсии шунгитового углерода.
5. Исследовать эффекты активации и стабилизации наноструктурных элементов и их кластеров на модельных каталитических и адсорбционных процессах и в композициях с различными по полярности полимерами.
6. Разработать новые способы модифицирования физико-химических свойств шунгитов, включающие эффективную низкотемпературную окислительную обработку, введение дополнительных добавок активных металлов.

Методология и методы исследования

В работе использован комплексный анализ, включающий отбор образцов шунгитов и выбор их структурных аналогов, разработку методик подготовки образцов, приготовления дисперсных систем и их исследований, направленных на взаимодополняющую оценку, получаемых характеристик. С этой же целью проведено модифицирование ШУ водяным паром, озоном и выделение наноразмерных частиц через водную дисперсию. Изменение пористой структуры ШУ исследовано с помощью адсорбционных методов, просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) и атомно-силовой микроскопии (АСМ). Для анализа относительных изменений структуры и пористости модифицированного ШУ использовали методы сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), рентгеновской (РД) и электронной дифракции (ЭД), малоуглового рентгеновского (МУРР) и малоуглового нейтронного рассеяния (МУНР). Взаимодействие наноуглерода с водой и водные дисперсии наночастиц исследовались методами динамического светорассеяния (ДСР), электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) спин-зонда, ЯМР ^{13}C и ^1H высокого разрешения в твердом теле, комбинационного рассеяния (КР) и масс-спектрометрии.

Научная новизна результатов

Впервые разработаны научные принципы, позволившие выделить и охарактеризовать непланарный графеновый фрагмент как основной структурный элемент ШУ и показать главную характеристическую особенность ШУ – дифильность, обусловленную существованием дипольного момента у непланарного графенового фрагмента.

Впервые получены водные дисперсии наночастиц ШУ, стабилизированные без введения ПАВ или минеральных добавок.

Разработан и апробирован комплексный методический подход к исследованию многоуровневой структурной организации ШУ, позволивший впервые получить исчерпывающую информацию о структуре и взаимодействии углеродных наночастиц.

Впервые установлено, что шунгитовый углерод характеризуется двухуровневой агрегацией и комплексом физико-химических свойств, связанных со специфическим взаимодействием наноструктурных элементов углерода с водой. Это позволяет рассматривать шунгитовый углерод в качестве природного источника наноуглеродных частиц.

Впервые в высушенных водных дисперсиях ШУ обнаружена новая «фаза» как аналог взаимодействия фуллеренов с водой. Морфоструктура этой кристаллической

«фазы» характеризуется глобулярной формой и размерами от 20 до 70 нм для фуллеренов и от 10 до 100 нм для шунгитов. Содержание новой «фазы» увеличивается при уменьшении температуры конденсации водной дисперсии.

Предложена модель структурной организации ШУ, которая была использована для описания процессов, происходящих в природе при формировании шунгитов. Она также позволила объяснить дифильную природу нанокластеров ШУ, механизмы их активации и устойчивости к агрегации и оказалась эффективной для разработки способа получения наноразмерных порошков шунгита и шунгитсодержащих материалов с комплексом требуемых свойств.

Основные результаты и положения, выносимые на защиту:

- Анализ многоуровневой структурной организации шунгитового углерода и физико-химических свойств, связанных со специфическим взаимодействием наноструктурных элементов углерода с водой, проведенный на основе разработанного методического подхода и комплекса экспериментальных исследований.
- Модель стабилизации в воде нанокластеров шунгитового углерода, в основе которой лежит основной структурный элемент – непланарный графеновый фрагмент менее 1 нм, обладающий дипольным моментом.
- Механизмы низкотемпературного взаимодействия шунгитов с озоном, нестационарная колебательная кинетика скорости реакции образования CO_2 .
- Экспериментальное доказательство идентичности распределения пор по размерам для всех шунгитов с преимущественным содержанием микро- и субмезопор в диапазоне < 0.7–5.0 нм. Эти величины коррелируют с величиной базисных структурных элементов 0.4–0.7 нм и с размерами первичных агрегатов шунгитового углерода < 6 нм. Различие, обусловленное условиями формирования шунгитов, связано с образованием более крупных структурных единиц вторичных агрегатов.
- Моделирование процесса формирования нанокластеров ШУ в природе.
- Способ активации и стабилизации нанокластеров ШУ.

Практическая значимость

1. Установлены закономерности агрегации наночастиц углерода и разработан научно-методический подход к определению оптимальных условий дезагрегации и стабилизации наночастиц углерода в воде. Впервые получены устойчивые дисперсии наночастиц углерода из природного углеродсодержащего материала без использования ПАВ. Дисперсии ШУ в настоящее время являются самостоятельным объектом в изучении физико-химических и физиологических эффектов наноуглерода в биологических системах.

2. Предложен низкотемпературный способ получения наночастиц высокоуглеродистых шунгитов со стабильными свойствами для широкого применения в различных областях химических нанотехнологий:

- активированные наночастицы ШУ, полученные при конденсации водной дисперсии, увеличивают скорость термоллиза тетралина при 300°C в 10 раз;
- при введении активированных наночастиц ШУ в полимерные матрицы (меламинформальдегидная смола) в качестве наполнителя достигается высокий структурирующий эффект и структурная однородность полимера на уровне 2 нм;
- активирование наночастиц изменяет структурные (морфологические) и физико-химические свойства ШУ, что влияет на каталитическую активность нанесенных частиц платины, приближая ШУ по электронным свойствам к активным оксидным носителям катализаторов.

3. Разработан способ дезагрегации шунгитовых гибридных наночастиц углерод-кремнезем ~ 30/60 вес.%, позволяющий унифицировать шунгитовое сырье, убирая подвижные элементы на стадии измельчения. Выделенная однородная структура определяет высокие прочностные свойства природного шунгитового композита и позволяет получать порошок для применения в качестве наполнителя и катализатора со средним размером наночастиц 100 нм и узким распределением по размерам, удельной поверхностью 100-120 м²/г и высокой структурирующей способностью (Способ защищен патентом №2448899).

Достоверность полученных результатов гарантирует использование комплекса современных методов исследования, позволяющих получить исчерпывающую информацию о структуре и взаимодействии наночастиц, а также использование эталонных образцов синтетических аналогов ШУ, на которых отработывались новые методики, проводилась разработка моделей и их корректировка на всех этапах исследования. Полученные экспериментальные данные обладают достаточной полнотой и воспроизводимостью, а их интерпретация базируется на современных достижениях науки о наноматериалах.

Апробация работы

Основные результаты исследований были представлены на международных и отечественных съездах, конференциях, семинарах: Biennal International Workshop "Fullerenes and atomic clusters" (St.Petersburg, 1993; 1995; 1997; 1999; 2001; 2003; 2005; 2007; 2009); VII конференции по ХТТТ России и стран СНГ (Москва, 1996); Biennal Conference on Carbon, 1997 International conference "Science and Technology of Carbon"

(Strasbourg, France, 1998); MAEGS-10, (Prague, 1997); Междун. конфер. «Углеродсодержащие формации в геологической истории» (Петрозаводск, 1998); International conf. on New Carbon materials'99, (Ustron-Jaszowiec, Poland, 1999); «Eurofillers'99», (Villeurbanne, France, 1999); Научно-практ. Конфер. «Основные направления применения и эффективность использования углеродсодержащих материалов в городском хозяйстве и промышленности г.Москвы» (Москва, 1999); Междун. конфер. «Минералогия и жизнь» (Сыктывкар, 2000); 1-st world conference on Carbon, (Berlin, Germany, 2000); Междун. конфер. «Химия угля на рубеже тысячелетий» (Зеленоград, 2000); International Fullerenes Workshop (Tokyo, Japan; 2001); International conference on New Carbon and polymeric materials (Ustron-Jaszowiec, Poland, 2001; 2010; 2012); International conference on Carbon (Beijing, China, 2002; Oviedo, Spain, 2003; Rhode Island, USA, 2004; Aberden, Scotland, 2006; Biarritz, France, 2009); Междун. симпозиум «Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах» (Минск, 2002; 2006); Междун. конфер. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология» (Москва 2002, 2003, 2004, 2005, 2006; Троицк, 2009; Суздаль 2010); Росс. совещание по органической минералогии (Петрозаводск, 2005; Сыктывкар, 2009); The First International Nanocarbon Workshop, (Hayama, Japan, 2005); the 36th ISTC Japan Workshop on Catalysis in Russia/CIS (Tokyo, Japan, 2005); International conference “Nanocarbon @ Nanodiamond 2006” (St.Petersburg, 2006); 2nd International Conference “Carbon for Energy Storage and Environment Protection” (Krakov, Poland, 2007); The Third NEDO/ISTC. Nanocarbon/Nanodiamond Workshop (Dead Sea, 2007); 29-ый Всеросс. семинар «Озон и другие экологически чистые окислители. Наука и технологии» (Москва, 2007); International Conference on Laser Optics, (St.Petersburg, Russia, 2008, 2010; 2012); 3rd International Symposium: Detonation Nanodiamonds: Technology, Properties and Applications (St.Petersburg, 2008); 2nd International IUPAC Conference on Green Chemistry (Moscow-St.Petersburg, 2008); International Conference “Information and Structure in the Nanoworld” (St.Petersburg, 2009); Первая междун. конфер. «Золь-гель-2010» (С.-Петербург, 2010); XXI Всеросс. совещание по температуроустойчивым функциональным покрытиям (С.-Петербург, 2010); Всеросс. конфер. "Исследования и разработки в области химии и технологии функциональных материалов" (Апатиты, 2010); Joint International conference "Advanced Carbon Nanostructures" (ACN'2011) (St.Petersburg, Russia, 2011); Междун. научно-техническая конфер. «Полимерные композиты и трибология» «Поликомтриб - 2011» (Гомель, Беларусь, 2011); The Second International Conference Nanobiohysics: fundamental and applied aspects (NBP-2011)

(Kiev, Ukraine, 2011); III Междун. конфер. «Наноструктурные материалы 2012: Россия-Украина-Беларусь» (С.-Петербург).

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 46 работ, включая 24 статьи в рецензируемых российских и международных изданиях из списка ВАК, одна монография и 1 патент РФ на изобретение.

Личный вклад автора

В диссертации представлены результаты, выполненные автором лично или под его непосредственным руководством в период с 1993 по 2012 г.г. в ИГ КарНЦ РАН. Автором осуществлен выбор направления исследований, постановка задач, анализ и интерпретация результатов исследований, разработка экспериментальных методик, обработка, анализ и обобщение полученных результатов.

Структура работы

Диссертация состоит из введения, 7 глав, выводов и списка литературы, содержащего 232 источника. Работа изложена на 257 страницах машинописного текста, содержит 44 таблицы и иллюстрирована 88 рисунками.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** высокоуглеродистые шунгитовые породы рассматриваются в качестве перспективного природного источника наночастиц углерода. В связи с этим обосновывается актуальность изучения структурных свойств шунгитового углерода на наноуровне, дается характеристика основного структурного элемента (ОСЭ) шунгитового углерода (ШУ), определяются условия агрегации и стабилизации ОСЭ и кластеров ШУ. Проводится анализ проблем, связанных с производством и использованием синтетических наноуглеродных материалов, обосновывается необходимость поиска новых источников наноуглерода. Формулируются цели и задачи исследования, приводится общая характеристика работы.

Первая глава носит обзорный характер и содержит анализ наработанных подходов к исследованию структурных особенностей активных углеродных материалов, к созданию моделей и использованию их при конструировании эффективных углеродных адсорбентов, катализаторов и наполнителей. Развиваемые в настоящее время подходы к синтезу пористых углеродных материалов требуют контроль как за стадией образования первичных кластеров углерода, так и за процессом ассоциации кластеров в частицу

активного углерода. В качестве первичных структурных элементов рассматриваются графены, образованные атомами углерода, находящимися в sp^2 -гибридизованном состоянии. Активный (пористый) углерод строится из графеновых кластеров, хаотическое сращивание которых приводит к образованию сфероидальных частиц аморфного углерода. Обсуждается возможность конструирования катализатора для конкретной реакции посредством изменения соотношения площадей гидрофобной – гидрофильной частей поверхности углеродного материала. В качестве примера востребованной «конструкции» приведен углерод, поверхность которого будет покрыта большим количеством плоских щелеобразных пор размером ~ 0.35 нм.

Переход от макрообъектов к наноразмерным частицам приводит к качественным изменениям физико-химических свойств материалов за счет изменения соотношения между количеством поверхностных и объемных атомов углерода в нанобъекте, и это рассматривается как один из способов активации углерода. Многие из важнейших свойств, прежде всего электронные свойства, определяются геометрией сетки sp^2 -орбиталей углерода, которая в свою очередь зависит от природы и характера распределения структурных дефектов, включая краевые атомы наноуглеродной системы. Рассматривается возможность направленно изменять (модифицировать) свойства наноуглеродных систем при изменении топологии сетки sp^2 -орбиталей углерода. Проведенный анализ используется в работе для характеристики физико-химических и структурных особенностей наноуглерода шунгитов и способов его контролируемой активации.

Глава 2 Состав, структура, физико-химические свойства высокоуглеродистых шунгитовых пород. Дискуссионность вопроса происхождения шунгитов вызывает необходимость поиска структурного аналога неграфитируемого метастабильного ШУ. Глобулярные наноразмерные формирования ШУ в виде слоевых структур с расстоянием в 0.35 нм между графитоподобными плоскостями, преобразующиеся в полиэдрические структуры при термообработке и измельчении ШУ, сравнивались с многослойными фуллеренами. Образование шунгитовых пород произошло в результате обширной гидротермальной деятельности, что определило большее сродство полярных растворителей, и прежде всего воды, к наноструктурам ШУ. Вода, инкапсулированная в многослойных глобулах (до 10 масс.%), десорбируется в двух температурных интервалах: 20-110°C (~ 0.42 вес.%) и 110-375°C (~ 4.15 вес.%). Данные факты сложно объяснить, принимая во внимание гидрофобность свойств поверхности углерода. Кроме того, ШУ под действием ультразвука можно перевести в водную дисперсию.

Наибольший интерес в качестве аналогов наночастиц ШУ представляют водные дисперсии гидратированных фуллеренов, поскольку имеют близкое к нейтральному значение pH, стабилизация наночастиц в воде происходит без окисления, обеспечивающего достаточную сольватацию и коллоидное растворение частиц, и без использования ПАВ. Поэтому в качестве объектов сравнения при исследовании наночастиц ШУ были взяты такие, которые удовлетворяли перечисленным требованиям: порошки фуллеренов, содержащего $C_{60}/C_{70} = 83/16$ и около 1 вес.% высших фуллеренов (производства компании «Интеллект», С.-Петербург) и наноалмаза (НА) (NanoCarbon Research Institute Ltd., Япония). В качестве эталона для структурных исследований дисперсий использовали фуллерен C_{60} ~99.5% производства MER Corporation (Tuscon, AZ, USA).

Разработанная методика получения водной дисперсии наночастиц ШУ из порошка шунгита I (м. Шуньга) при ультразвуковом диспергировании (диспергатор УЗ-2М частота 22 кГц и рабочая мощность 300 Вт), последующем фильтровании и центрифугировании при 7 000 об/мин., позволила охарактеризовать наночастицы и использовать их в дальнейших исследованиях. Средний размер кластеров в воде, полученный с помощью динамического светорассеяния (ДСР), составляет ~50 нм при pH дисперсии 6.3-6.8 ед. (рисунок.1).

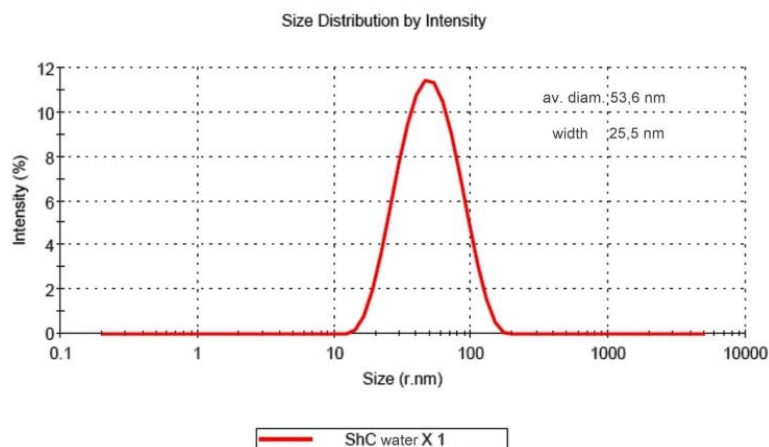


Рисунок 1- Распределение по размерам кластеров шунгитового углерода в устойчивой водной дисперсии, по данным ДСР

Очистка водной дисперсии ШУ от кремнезема как основной примеси, переходящей в воду из порошка шунгита I, проводилась при многократной обработке порошка, остающегося на фильтре. После обработки концентрация и состав примесей в дисперсии ШУ не превышает концентрации примесных элементов в водных дисперсиях фуллеренов и наноалмазов. Средний размер нанокластеров от НЧ эталонных материалов в дисперсионной среде по данным ДСР составляет 36.8 нм и 26.4 нм для фуллеренов и НА, соответственно (таблица 1).

Таблица 1 - Средний размер наночастиц углерода в устойчивых водных дисперсиях по данным ДСР

Образцы	Средний размер структурного элемента, нм	Концентрация наночастиц, мг/мл	Средний радиус наночастиц в водной дисперсии, нм	Полидисперсность
ШУ	Глобулярный кластер < 6	0.024	50.0 ± 0.2	0.41 ± 0.01
ШУ	Многослойный агрегат < 6	0.048	52.0 ± 0.2	0.28 ± 0.012
C ₆₀ /C ₇₀	Средний диаметр молекулы C ₆₀ ~ 0.7	0.027	36.8 ± 0.1	0.42 ± 0.01
НА	Диаметр ядра НА ~ 4.5	0.24	26.4 ± 0.12	0.30 ± 0.016

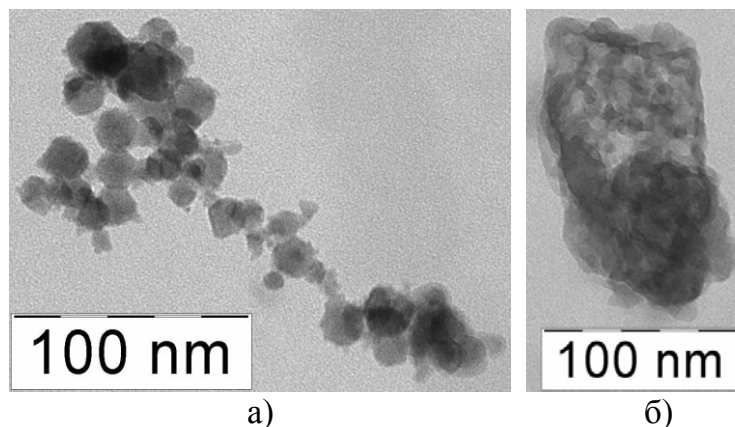


Рисунок 2 - Изображения наночастиц (а) и образуемых ими агрегатов (б) при конденсировании устойчивой водной дисперсии ШУ, полученные с помощью ПЭМ

Исследование конденсированной (путем высушивания на воздухе) дисперсии наночастиц ШУ с помощью ПЭМ позволило определить частицы от 5 нм и их агрегаты до 100 нм (рисунок 2). В водной среде наблюдается агрегация структурных элементов, средний размер кластеров углерода возрастает более чем в 5 раз для всех наноуглеродных материалов (таблица 1), при этом дисперсии сохраняют седиментационную устойчивость в течение нескольких лет. Эти дисперсии выбраны в качестве объекта исследований и источника активного наноуглерода, получаемого при конденсации водных дисперсий.

Глава 3 Многоуровневая структурная организация шунгитового углерода

Решение фундаментальной для всех наноуглеродных материалов проблемы определения условий дезагрегации и стабилизации структурных элементов в различных средах, прежде всего в воде, связано с задачей исследования микроструктуры образующихся агрегатов. В связи с получением водных дисперсий углеродных наночастиц возникает вопрос о механизмах их устойчивости по отношению к агрегации. В процессе агрегации фуллерена происходит образование поликристаллического или

аморфного фуллерита, активнее взаимодействующего с водой, чем исходный углеродный материал. Близкие морфологические структуры, глобулярные и игольчатые, получены в конденсатах дисперсий ШУ, фуллерена и НА (рисунок 3). Источник активности ШУ, по-видимому, связан с углеродными наноструктурами. Однако это удавалось проверить только косвенными методами, т.к. попытки выделения глобулярных структур до настоящего времени оставались безрезультатными. Перестройка-модификация наноструктур наблюдается при различном воздействии (термообработке и механическом диспергировании), что связано с их метастабильностью и высокой активностью. Наибольший интерес представляют воздействия на структуру углерода, которые могут оказывать химические процессы, приводящие к активации углеродных материалов: активация водяным паром, озонирование, разделение наночастиц ШУ в водных дисперсиях.

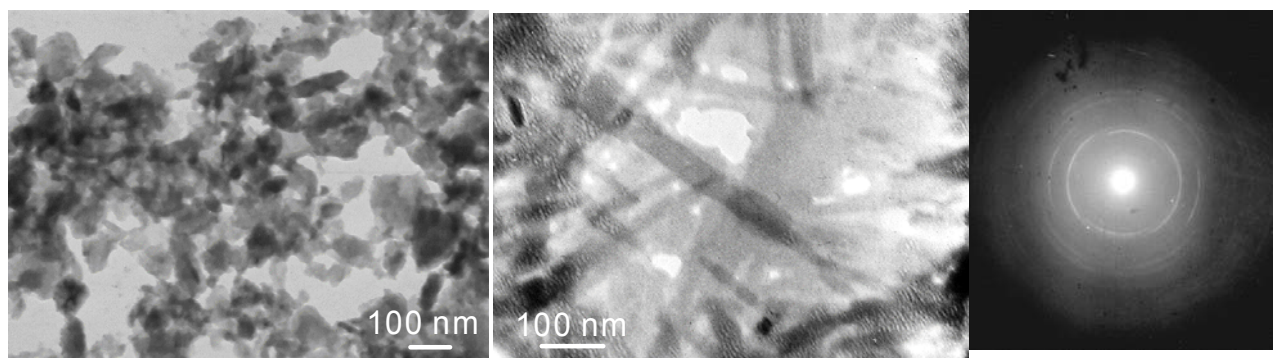


Рисунок 3 - Морфоструктуры и электронограмма осадка водной дисперсии шунгита.

Термоокисление в присутствии паров воды в проточных условиях в интервале температур 800–900°C при интенсивности потока пара $2.5 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ приводит к активации шунгита. Для исследований были взяты образцы шунгита I двух месторождений: Ш-1М (Максово) с высокой удельной поверхностью $240 \text{ м}^2/\text{г}$ и микропористостью 96%; Ш-I Ш (Шуньга) с низкой удельной поверхностью $5 \text{ м}^2/\text{г}$ и микропористостью 67%. Максимальные удельные поверхности, полученные для ШУ после активации составили $548 \text{ м}^2/\text{г}$ (Ш-I Ш) и $587 \text{ м}^2/\text{г}$ (Ш-1М). Эти значения сопоставимы с максимальными значениями удельной поверхности ШУ, известной для природных образцов шунгита Нигозеро $\sim 500 \text{ м}^2/\text{г}$.

Структуру нанокластеров ШУ до и после активации охарактеризовали размером рассеивающего элемента и фрактальной размерностью, которые были определены по кривым МУРР. Исследовали объемные образцы и пленки, полученные из устойчивой водной дисперсии ШУ. При минимальной толщине пленки размеры рассеивающих кластеров составляли 4.7 нм; 7.7 нм; >30.1 нм, и размеру 4.7 нм соответствовал

хорошо выраженный максимум. При увеличении толщины пленки проявились лишь два характерных размера кластеров - 7.7 нм и >30.1 нм. Поскольку кластеры размером ~ 7.7 нм обнаружены в обоих случаях и их интенсивность растет, можно предположить, что получен средний размер стабильных кластеров ШУ. При концентрировании дисперсии минимальный размер кластеров согласуется с размером глобулярного структурного элемента шунгитов (<10 нм) и его вторичных агрегатов (> 30 нм) (таблица 2).

Таблица 2 - Размеры структурных элементов модифицированного ШУ, определенные методом МУРР

Образцы и условия получения	Фрактальная размерность	ОСЭ, нм	Размер рассеивателей, нм
ШУ исходный	2.20	0.51	4.5–6.0, 13.0, >30.2
ШУ озонирование	2.19	0.51	0.39, 2.6, 4.5–5.8, 25.0–26.5
ШУ активация паром	1.88	0.51	0.39, 2.2, 4.5–5.2, 30.5
Пленка из водной дисперсии ШУ			7.7; >30.1

Практически не изменившаяся величина фрактальной размерности после озонирования, в отличие от активации паром, указывает на сохранившуюся открытую пористость ШУ. Если рассеиватели соотнести с пора́ми, образовавшимися при модифицировании, то результаты МУРР можно сопоставить с данными, полученными адсорбционными методами. Два минимальных размера несомненно проявляются для модифицированного ШУ: этому соответствуют небольшие пики при $2\theta_{Br} = 13.23 \pm 0.01$ град. (0.389 нм) и 10.14 град (0.507 нм). Удельная поверхность нанокластеров ШУ, напротив, уменьшается при озонировании, что может быть связано с высокой подвижностью ОСЭ и формированием на их основе непроницаемых для газов пленок, что подтвердили данные ПЭМ (рисунок 4). Можно сделать вывод о двух процессах, происходящих при озонировании ШУ: образование пористого углерода (эффект «травления» для образцов со слаборазвитой поверхностью) и формирование бездефектной пленки (рисунок 4б).

Эксперименты по малоугловому нейтронному рассеянию (МУНР) с использованием вариации контраста (замещение водород/дейтерий, сильно различающихся по степени рассеяния тепловых нейтронов) выполнены на порошках шунгитов различных месторождений (Максово, Шуньга, Чеболакша) для исследования их пористой структуры. В ходе анализа и моделирования экспериментальных данных рассеяния (рисунок 5) было выяснено, что шунгиты обладают сложной организацией пор на уровне 1-100 нм.

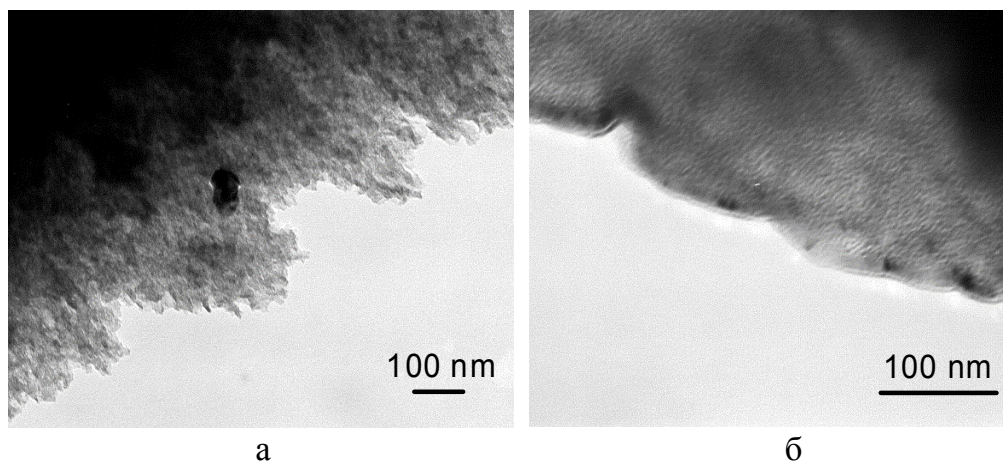


Рисунок 4 - Изображения двух фаз, образующихся при модифицировании ШУ озоном и водяным паром (метод просвечивающей электронной микроскопии):

а – пористая структура, поры 20- 30 нм, б - двумерная пленка, толщина 20-30 нм

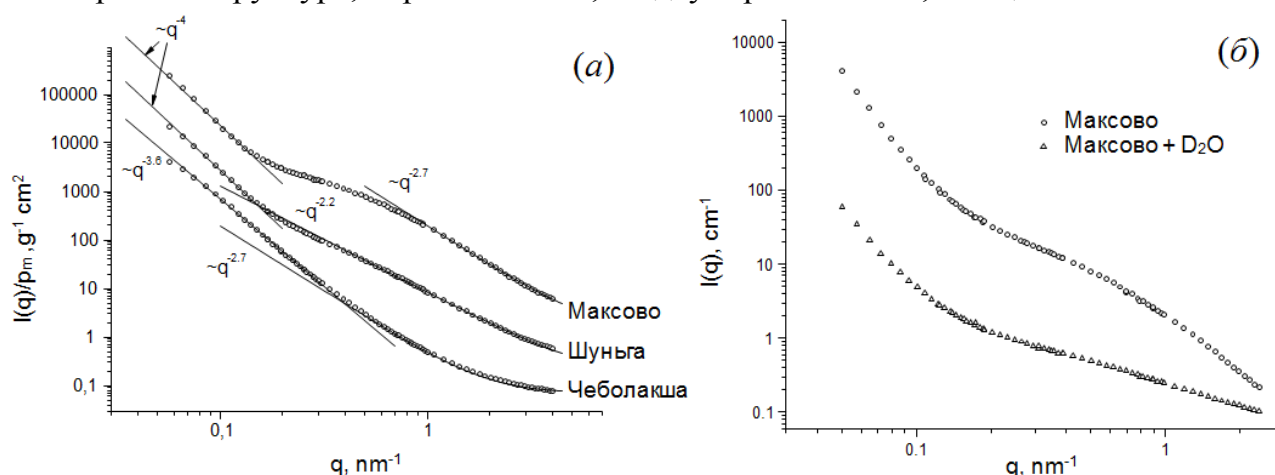


Рисунок 5 - Кривые МУНР на порошках шунгитов в двойном логарифмическом масштабе.

(а) Для удобства сравнения кривые нормированы на 100 (Максово) и 10 (Шуньга).

Прямые линии соответствуют модельным функциям. Два различных участка со степенным спадом интенсивности рассеяния свидетельствуют о двухуровневой организации пор; для $q > 0.1 \text{ nm}^{-1}$ ход кривой совпадает с данными, полученными с помощью МУРР.

(б) Сравнение кривых МУНР для порошков шунгитов I разновидности м. Максово исходный (верхняя кривая) и после адсорбции дейтериевой воды (D_2O).

Несмотря на то, что морфология шунгитов сильно зависит от природных факторов, удалось выделить общий характер организации пор для всех образцов, а именно два структурных уровня, анализ которых по кривым рассеяния представлен на рисунке 5: I уровень соответствует малым значениям волнового вектора q , а II уровень - большим значениям q . Для уровня I отсутствует максимальный радиус рассеивателя, а $\sim 100 \text{ nm}$ оценен по наименьшему значению q . Наблюдается соответствие между порами на уровне I и глобулярными агрегатами размером десятки-сотни нм, описанными в шунгитах методом АСМ (рисунок 6с). Уровень II характеризуется рассеянием от объемных фрактальных кластеров. Для уровня II шунгита Максово

(рисунок 5а) исчезает изгиб на кривой после десорбции D_2O , и показатель степени q уменьшается до -1, что может свидетельствовать о вытянутой форме рассеивающей поры. Эллипсовидные элементы описаны для ШУ Максово с помощью ПЭМ.

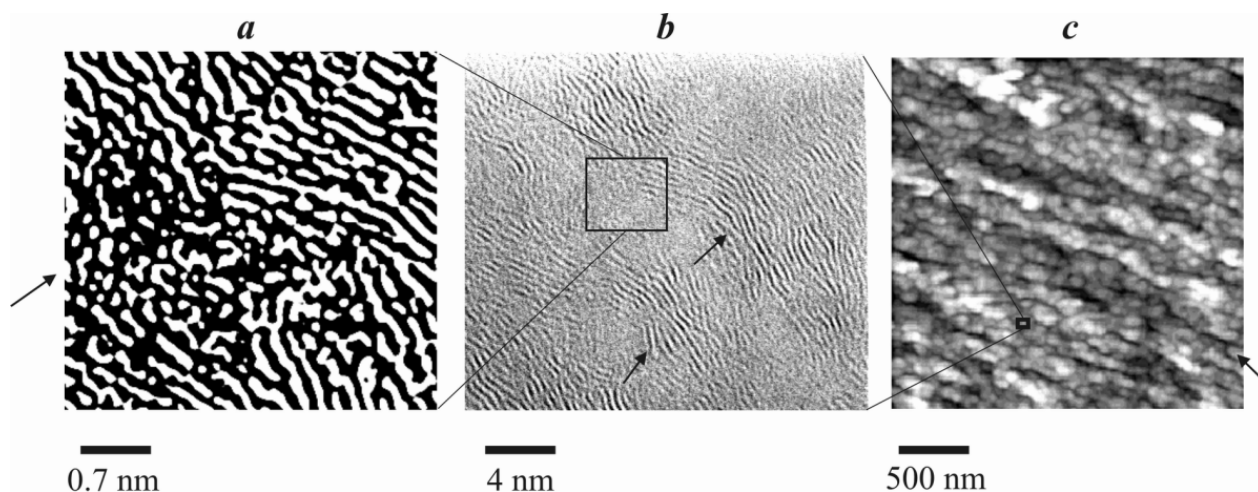


Рисунок 6 - Уровни в структурной организации шунгитового углерода по данным электронной микроскопии:

(а)- контрастное изображение ПЭМВР, стрелка указывает на пору между основными структурными элементами, заполненную неструктурированным фрактальным углеродом; (b) - электронно-микроскопическое изображение показывает упаковки ОСЭ, которые обозначены стрелками; (с) -морфоструктура скола шунгита, полученная на АСМ, стрелка указывает на большую глобулярную частицу.

Открытая пористость вносит значительный вклад в рассеяние на уровне II. Данный тип пор характеризуется внутренней структурой с фрактальной размерностью 2.7. Размер элементов, формирующих пористые структуры, лежит ниже разрешения метода МУНР ~ 1 нм. Такие структурные элементы ~ 0.51 нм были выявлены в ходе экспериментов по МУРР, описаны с помощью ПЭМВР в виде изогнутых графеновых фрагментов, образующих глобулы ШУ. Суммируя результаты всех экспериментов, определили, что основные структурные элементы шунгитового углерода ~ 0.5 нм заполняют большие структурные единицы или поры 5-10 нм, согласующиеся с размерами глобулярных кластеров в шунгитах. ОСЭ играют также важную роль и в формировании более крупных кластеров размером десятки-сотни нм, выделенных на АСМ изображениях хрупкого скола шунгитов (рисунок 6с).

Глава 4 Непланарный графен - основной структурный элемент шунгитового углерода. Среди 3-х-мерных закрытых структурных элементов ШУ (глобул) на изображениях просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМВР) отмечены фрагменты оболочек или изогнутые графеновые пачки. Пачки характеризовались размером 0.5-0.7 нм и толщиной 2-5 нм (5-14 слоев).

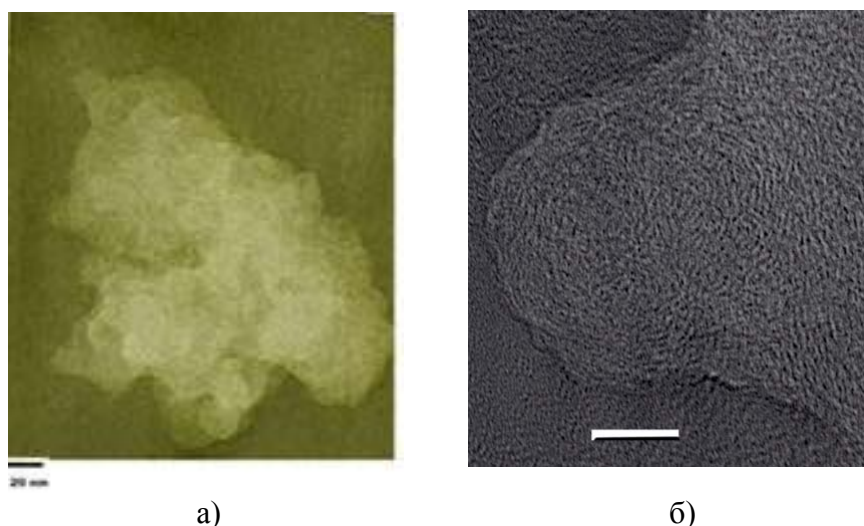


Рисунок 7 - Изображение агрегатов, осаждаемых из водной дисперсии ШУ
 а - первичный агрегат, образовавшийся при высушивании устойчивой водной дисперсии ШУ, масштаб – 20 нм; б - агрегат преимущественно представлен изогнутыми графеновыми фрагментами ~ 0.5 нм, масштаб – 5 нм (метод ПЭМВР).

Кластеры и составляющие их минимальные элементы визуализированы в конденсированной водной дисперсии ШУ с помощью ПЭМВР (рисунок 7). Получены структурные фрагменты, размер которых соответствует ОСЭ шунгитового углерода и его глобулярным образованиям.

Спектр ЯМР ^{13}C высокого разрешения, полученный от исходного шунгитового порошка (рисунок 8а) является суперпозицией множества линий, основными из которых можно считать три линии: 140, 129 и 114 ppm. Спектр наночастиц ШУ, полученных при конденсировании водной дисперсии ШУ, существенно упрощается (рисунок 8б). Такое же смещение в высокопольную часть спектра относительно линии плоского графита (128 ppm) определено при расчете химического сдвига атомов углерода для модельной непланарной графеновой структуры. Известно, что протоны в соседстве с углеродом оказывают экранирующий эффект на углеродное ядро. Использование методики кросс-поляризации позволило оценить расстояние от атомов углерода в ОСЭ до атомов водорода, и оно составляет ~ 0.8 нм.

Масса основного структурного элемента, определенная из водной дисперсии с помощью времяпролетного масс-спектрометра (плотность излучения составляла 10^6 - 10^7 В/см 2) ~ 284 m/z соответствует основным массам, полученным при лазерной абляции шунгита I ~ 300 m/z.

На рисунке 9 приведены спектры комбинационного рассеяния (КР) устойчивой водной дисперсии ШУ (концентрации наночастиц 0.06 и 0.12 мг/мл) до и после ее конденсации. В области валентных С-С колебаний бензольных колец наблюдается

дублет сравнительно широких полос D и G, соответственно, с максимумами при 1339 и 1594 cm^{-1} . Для дисперсии характерно уширение основных полос, инверсия отношения интенсивностей и сдвиг G до 1633 cm^{-1} .

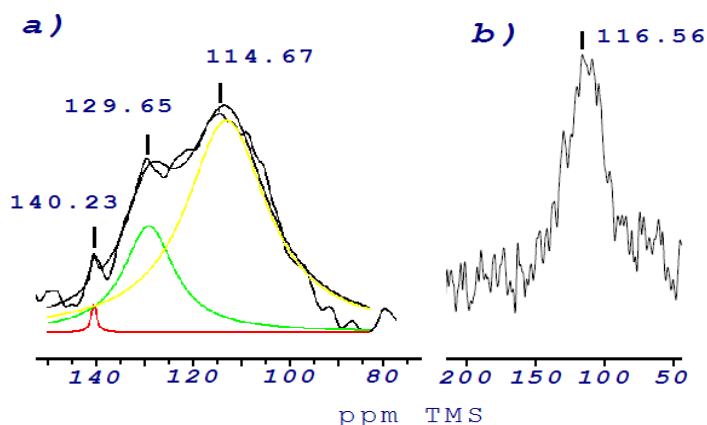


Рисунок 8 - Спектры ЯМР ^{13}C высокого разрешения:
а). исходного порошка шунгита Ш-1 Ш,
б). ШУ, полученного при конденсации водной дисперсии

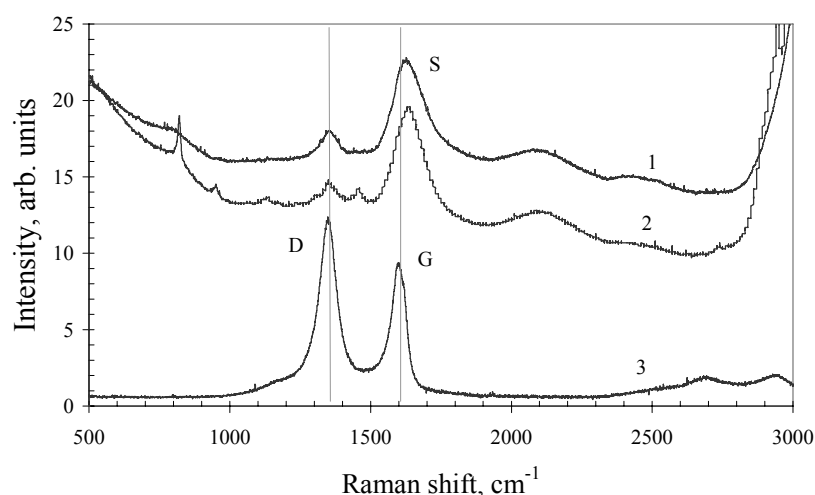


Рисунок 9 - Спектры КР кластеров шунгитового углерода в водной дисперсии с концентрацией наночастиц 0.06 мг/мл (1); 0.12 мг/мл (2), до и после конденсации водной дисперсии (3), лазер 532 нм

Появление в спектре КР запрещенной в регулярном графене D полосы и отсутствие разрешенной в регулярном графене 2D полосы в области обертона G-колебаний свидетельствуют о том, что рассеивающим объектом в ШУ являются графеновые фрагменты ограниченного размера.

Для исследования состояния воды, связанной с ОСЭ и нанокластерами ШУ, использовали методы ЭПР гидрофильного спин-зонда 4-Охо-ТЕМРО, методы ЯМР ^1H высокого разрешения в твердой фазе и ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля.

В ЭПР - экспериментах наблюдали характер изменения свойств «незамерзающей» воды, доля которой по мере понижения температуры снижается. При замерзании объемной воды ($T < 260\text{K}$) сильно уменьшается подвижность зонда, спектры уширяются и начинают проявляться сигналы от зондов, локализованных в слое незамерзшей воды с наибольшей подвижностью у поверхности нанокластеров. При этом последовательно

замерзают фракции воды, локализованные у неполярных (при температурах от -10 до -20°C), а затем у полярных и заряженных групп (вплоть до температур от -70 до -90°C).

Для этих же образцов из данных ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля определены коэффициенты диффузии (D) и весовое соотношение фракций воды в конденсированной шунгитовой дисперсии (p). Они составляют $D_{s1}=4\cdot 10^{-9}$ м²/сек, $p_1=0.06$ и $D_{s2}=2.1\cdot 10^{-9}$ м²/сек, $p_2=0.94$. Первая компонента соответствует воде, связанной наночастицами ШУ, тогда как вторая – объемной воде. Время обмена между этими состояниями воды соответствует 5 мсек. Эти результаты в целом согласуются с наблюдаемыми на ШУ особенностями спектра ЯМР ¹H.

Достаточно широкий спектр ЯМР ¹H в твердом теле (рисунок 10), полученный от образца ШУ, высушенного из водной дисперсии, состоит из двух пиков при 0.40 и 3.16 ppm, которые были приписаны молекулам воды, взаимодействующим с ШУ.

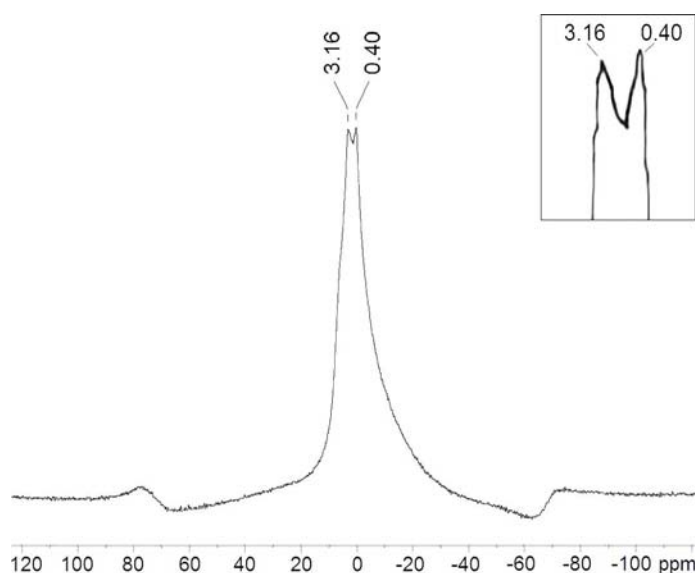


Рисунок 10 - Спектр ЯМР ¹H в твердом теле образца шунгитового углерода, полученного при конденсации водной дисперсии, снятый при частоте вращения образца 35 kHz.

Вставка – увеличенный пик спектра

ОН-группы, привитые к фуллеренам, были обнаружены в фуллеренолах при 1.2, 1.5 и 1.8 ppm. ОН-группы, участвующие в образовании водородных связей в молекуле воды, характеризуются устойчивым сигналом при 7 ppm. В фуллеренолах наблюдается низкочастотный сдвиг сигнала от ОН-группы при 0.9 ppm, который характеризует гидрофильные свойства фуллеренолов. По аналогии, для ШУ пик при 0.40 ppm можно соотнести с водными комплексами на ОСЭ (непланарных), составляющих кластеры ШУ, тогда как второй пик при 3.16 ppm можно связать с адсорбированной объемной водой.

Сравнение Оже - спектров ШУ исходного и полученного при конденсации водной дисперсии со спектрами фуллерена, графита и луковичного углерода позволяет оценить взаимодействие графенов внутри глобулярного кластера ШУ (рисунок 11).

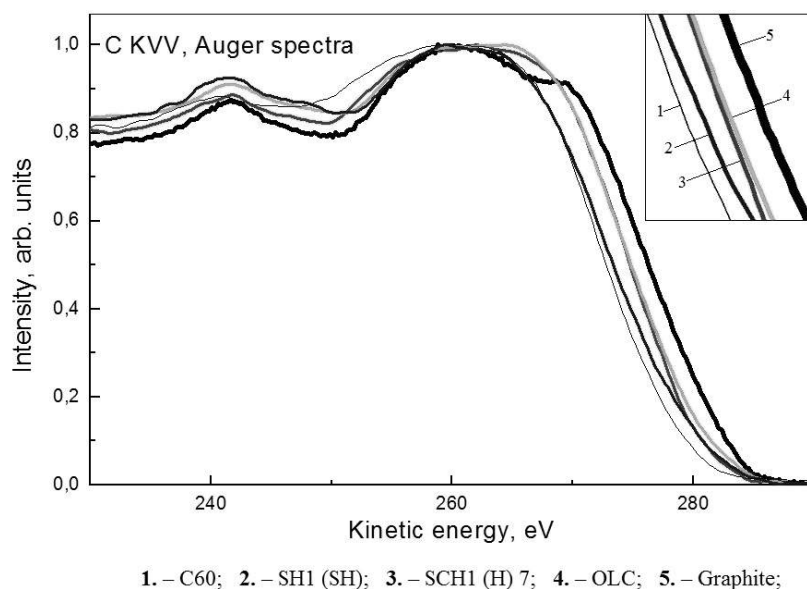


Рисунок 11 - Сравнение C1s фотоэлектронных спектров исследуемых образцов: на вставке показана правая часть спектра: 1 - C₆₀, 2 - исходный ШУ, 3 - ШУ, полученный при конденсации водной дисперсии, 4 - луковичный углерод, 5 - пиролитический графит

Правая часть Оже-спектра, характеризующая эмиссию электронов из π -зоны, отличается для двух образцов ШУ, спектры показывают различие в π -зонах этих состояний углерода (вставка на рисунке 11). Оже-спектр исходного образца ШУ совпадает со спектром фуллерена, тогда как спектр кластеров ШУ, конденсированного из водной дисперсии, практически совпадает со спектром луковичных структур, что свидетельствует о появлении взаимодействия между графенами, слагающими глобулярные кластеры ШУ. Таким образом, подтверждается влияние взаимодействия непланарный графен - вода на электронную структуру ШУ.

Электронномикроскопические исследования позволили обнаружить в высушенных конденсатах водных дисперсий ШУ новую «фазу», как аналог взаимодействия фуллеренов с водой (рисунок 3). Морфоструктура этой кристаллической «фазы» характеризуется глобулярной формой размерами от 20 до 70 нм для фуллеренов и от 10 до 100 нм для шунгитов. Содержание новой «фазы» увеличивается при уменьшении температуры конденсации водной дисперсии. Происходящие структурные изменения при конденсации водной дисперсии ШУ, сопровождающиеся агрегацией первичных нанокластеров и образованием трехмерной сетки, проиллюстрированы схематично на (рисунок 12 I, II). Важным звеном этих преобразований являются ОСЭ – непланарные фрагменты и их специфическое взаимодействие с водой. Такие частицы-агрегаты (рисунок 12 II) могут самопроизвольно диспергироваться в воде. При высушивании дисперсии вода остается в кластерах и влияет на взаимодействие между графенами. Изменение структурной организации и свойств шунгитового углерода на стадии конденсирования дисперсии подтверждают результаты спектральных исследований.

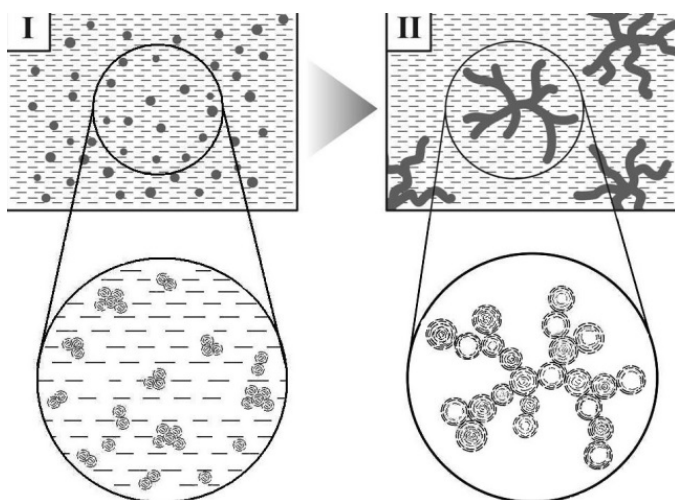


Рисунок 12 - Схема кластеризации графеновых фрагментов ШУ при конденсации водной дисперсии
I – разбавленная дисперсия,
II – дендритные кластеры при концентрировании дисперсии, зародыши сетки, образованной глобулярными агрегатами при конденсации дисперсии

Особенности геометрии ОСЭ предопределили значительную асимметрию его электронной плотности и повышенную реакционную способность этих элементов, их тенденцию к ассоциированию и наличие дипольных моментов.

На рисунке 13 представлены температурные зависимости дипольных моментов изогнутых фрагментов ОСЭ шунгитового углерода в трех растворителях бензолового ряда (бензол, толуол, ортоксилол). ОСЭ были получены при переводе нанокластеров ШУ из водной дисперсии в соответствующие органические растворители.

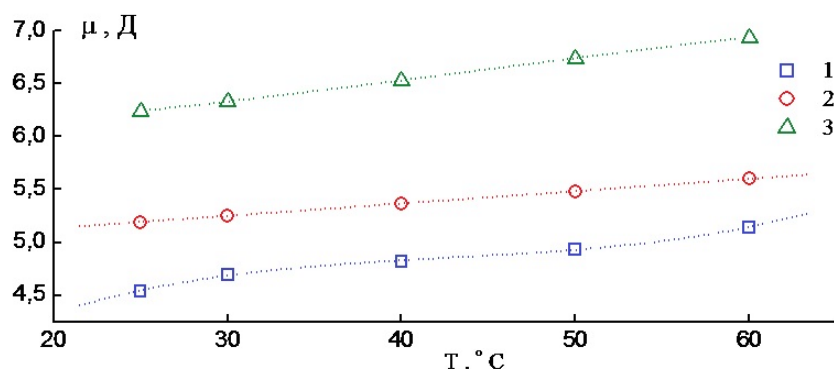


Рисунок 13 - Дипольные моменты ОСЭ шунгитового углерода в зависимости от температуры в растворителях: в ортоксилоле (1); в толуоле (2); в бензоле (3).

Таким образом, результаты проведенного комплексного исследования ОСЭ шунгитового наноуглерода показали, что он имеет графеновую основу, его базовой структурной единицей является изогнутый графеновый фрагмент. Этот вывод подтверждают квантово-химические расчеты, согласно которым планарный «лепесток» графена можно превратить в изогнутый при односторонней химической адсорбции атомов водорода на закрепленную по периметру графеновую мембрану (рисунок 14а). Релаксации изогнутой мембраны до планарной конфигурации может воспрепятствовать наличие молекул воды, вступающей в сильное диполь-дипольное взаимодействие с изогнутой мембраной и тем самым стабилизирующей изогнутость мембраны после десорбции водорода. Аналогичный изгиб-искривление мембраны можно получить при

односторонней адсорбции атомарного кислорода или гидроксила. При этом важно, что изгиб происходит за счет деформации мембраны, изменения расстояния С-С связи. Первоначально нулевой дипольный момент углеродного каркаса мембраны, линейные размеры которого составляют 0.8 нм, возрастает при стабилизации водородом до 1.4Д и до 5.5Д, когда стабилизация происходит кислородом (рисунок 14б). Последнее значение дипольного момента близко к экспериментальному значению для ОСЭ шунгитового углерода, что свидетельствует в пользу влияния кислорода на формирование изогнутых графеновых элементов ШУ и стабилизации графенов в глобулярных кластерах за счет молекул воды.

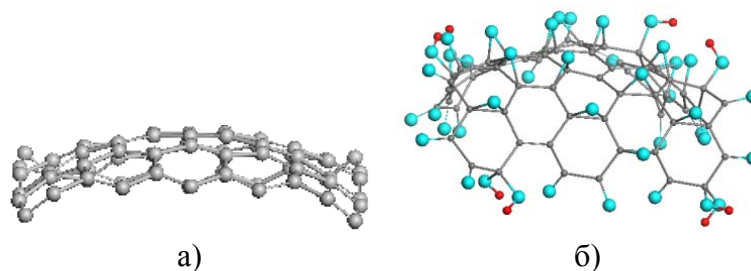


Таблица 3 - Адсорбционные характеристики исследуемых шунгитов

Образцы шунгита месторождений	$S_{уд}$, БЭТ, m^2/g	$V_{пор}$, cm^3/g	$r_{пор}$, БЭТ, нм	$r_{пор}$, ДР, нм	$S_{уд}$, по БЭТ – удельная поверхность, по десорбции N_2 $V_{пор}$ – удельный объем пор, $r_{пор}$ – средний размер пор, определенный по адсорбции N_2 (БЭТ) и CO_2 – метод Дубинина-Радускевича (ДР).
Шуньга - Ш-I Ш	25.9	0.03	2.6	2.6	
Нигозеро –Ш-I Н	325.0	0.44	2.5	3.1	
Максово - Ш-I М	307.0	0.18	2.7	3.1	
Чеболакша -Ш-ГЧ	19.7	0.029	3.0	2.9	

Погрешность при определении $S_{уд}$ – 10%, $r_{пор}$ – 2%.

Получение стабильной водной дисперсии наночастиц ШУ позволило проверить гипотезу формирования глобулярных кластеров ШУ в природе. Несмотря на различие в величинах удельной поверхности и пористости шунгитов, средний радиус пор всех образцов имеет близкие значения 2.5-3.0 нм (таблица 3).

Исследование пористой структуры ШУ показало, что для шунгитов характерно преимущественное содержание микро- и мезопор размером 0.7–5.0 нм, размер которых коррелирует с величиной базисных структурных элементов 0.4–0.7 нм – непланарных графенов, и с размерами первичных агрегатов ШУ (многослойные глобулы, размером менее 6 нм) (рисунок 15) Вторичные агрегаты размером 10-100 нм образуются уже при центрифугировании водной дисперсии и сохраняются при ее конденсации. Агрегаты в пленке, полученной при высушивании водной дисперсии ШУ, практически повторяют

по размеру и структурной организации глобулярные агрегаты на сколе природного образца Ш-1Ш (рисунок 16).

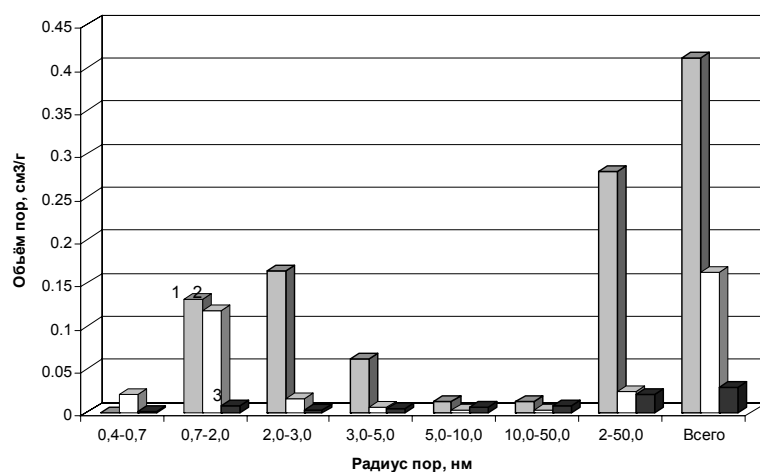


Рисунок 15 - Распределение пор по размерам для шунгитов месторождений: Нигозеро (1), Максово (2), Чеболакша (3)

Преобладают микро- и мезопоры 0.7 – 5 нм.

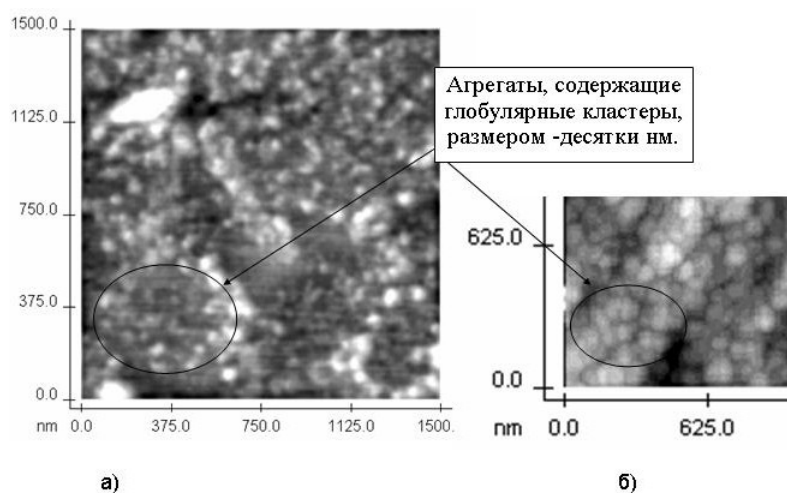


Рисунок 16 - Изображения, полученные с помощью АСМ: а) пленка, осажденная из устойчивой водной дисперсии ШУ, б) хрупкий скол объемного образца шунгита Ш-1Ш

Данные, полученные адсорбционным методом после конденсации устойчивой водной дисперсии Ш-1 Ш, показывают значительное изменение пористости и практически совпадают с характеристиками природного углерода м. Нигозеро, формирование которого проходило в гидротермальных условиях, что, очевидно, и привело к его активации (табл.4).

Таблица 4 - Удельная поверхность (S) и адсорбционная емкость (V) ШУ исходного и полученного при конденсации из устойчивой водной дисперсии

Образцы	по адсорбции N ₂ < 2 нм		по адсорбции CO ₂ 0.33÷0.7 нм		по адсорбции паров H ₂ O	
	S, м ² /г	V, см ³ /г	S, м ² /г	V, см ³ /г	S, м ² /г	V, см ³ /г
ШУ м. Шуньга	25.9	0.03	87.7	0.033	200.3	0.10
ШУ м. Нигозеро	325.0	0.41	103.5	0.040	550.5	0.30
ШУ из водной дисперсии	325.4	0.45	144.2	0.055	577.7	0.34

Глава 5 Взаимодействие озона с углеродными материалами. Исследование взаимодействия ШУ с озоном позволило выявить особенности, выделяющие шунгиты в ряду углеродных материалов. Для всех высокоуглеродистых шунгитов в продуктах реакции не обнаружен оксид углерода. Наблюдается быстрый выход на стационарный режим расходования озона, при практически полном его поглощении, и необычная для окисления углеродных материалов нестационарная колебательная кинетика скорости реакции образования CO_2 (рисунок 17).

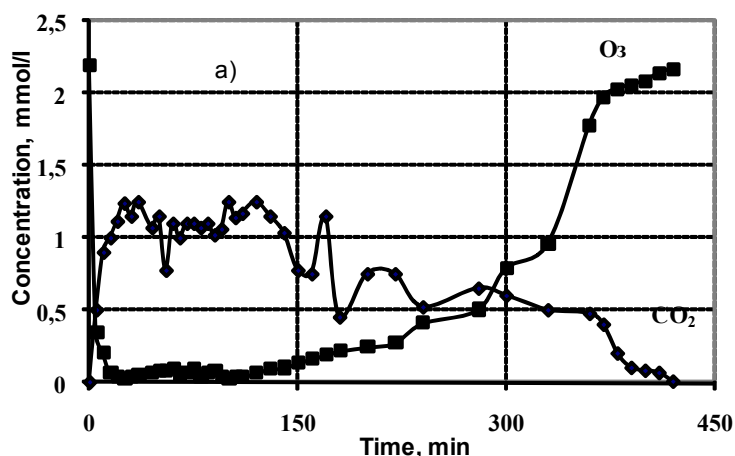


Рисунок 17- Дифференциальные кинетические кривые поглощения озона и образования CO_2 при озонировании ШУ, $T=20^\circ\text{C}$, $V_{\text{потока}}=5$ л/ч.

Возникновение колебательного режима связано со специфичностью структурной организации и свойств ШУ, который катализирует окисление образовавшегося СО до CO_2 . Аперриодичность колебаний может быть связана с эффектом внутридиффузионного торможения. Этот вывод сделан по аналогии с колебаниями, наблюдаемыми при окислении СО на палладий-цеолитных катализаторах. Каталитическое разложение озона на ШУ не обнаружено. Реакция окисления углерода заканчивается прежде, чем был израсходован весь углерод, непрореагировавший остаток составляет 15-20%. Потеря активности может быть связана с формированием непроницаемой пленки на поверхности ШУ.

Озонирование оказывает существенное влияние на величину удельной поверхности ШУ, увеличивая ее на 30-50% в зависимости от времени озонирования. Озонирование также приводит к значительному увеличению содержания кислородсодержащих групп (КСГ) на поверхности ШУ с преимущественным ростом фенольных, лактонных групп и «нефункционального» кислорода. Увеличение удельной поверхности при озонировании ШУ происходит за счет увеличения внутренней пористости «глобулярных» агрегатов и окисления вторичных агрегатов размером 20-50 нм, что видно на ПЭМ изображении озонированного ШУ (рисунок 18). Адсорбционные данные свидетельствуют об увеличении количества микропор ~ 0.4 нм и мезопор 10-50 нм. Кроме того, данные

электронной дифракции позволили определить изменение полуширины дифракционного максимума I (002) при озонировании, что может быть связано с уменьшением области когерентного рассеивания в направлении, перпендикулярном графеновым плоскостям, и проявляться в увеличении ультра-микропористости (табл. 5).

Рисунок 18 - Электронномикроскопические снимки порошка шунгита м. Шуньга и электронограмма ШУ. Стрелками отмечены поры размерами от 20 до 50 нм, образовавшиеся при озонировании ШУ.

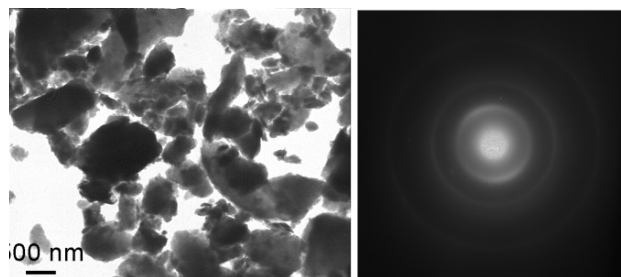
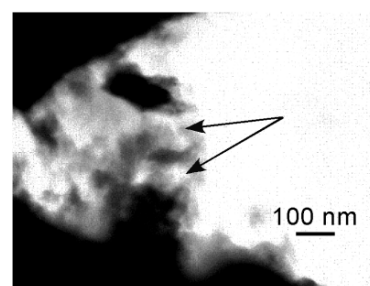


Таблица 5 - Межплоскостные расстояния и полуширина дифракционных максимумов порошков ШУ

Исходный ШУ		Озонированный ШУ	
d_{002} , нм	Полу-ширина	d_{002} , нм	Полу-ширина
0.351(1)	7.2	0.350(1)	8.7
0.208	6	0.207	5.2
0.121	-	0.121	-



В отличие от ШУ при озонировании наноалмаза доминирующим процессом является разложение озона, тогда как CO_2 практически не выделяется. Наблюдаемое разложение озона на наноалмазе (НА) может быть связано с микропримесями металлов, оксиды которых способны катализировать разложение озона. Озонирование позволяет провести селективную очистку НА, представленного sp^3 -гибридным углеродом, от графеновых примесей, образующих оболочку наночастиц алмаза.

Сравнение значений пористости и удельной поверхности кластеров ШУ и НА, полученных при конденсировании соответствующих водных дисперсии, показало, что удельная поверхность по N_2 (БЭТ) составляет 283.8 и 325.0 $\text{м}^2/\text{г}$ для НА и ШУ, соответственно. Эти значения чувствительны к условиям хранения образцов из-за их гигроскопичности: по адсорбции H_2O удельная поверхность НА и ШУ составляет соответственно 503.2 и 577.7 $\text{м}^2/\text{г}$. Оба материала характеризуются мезопористой структурой и ярко выраженным гистерезисом на кривых десорбции. Изотермы, представленные на рисунке 19, можно отнести к IV типу.

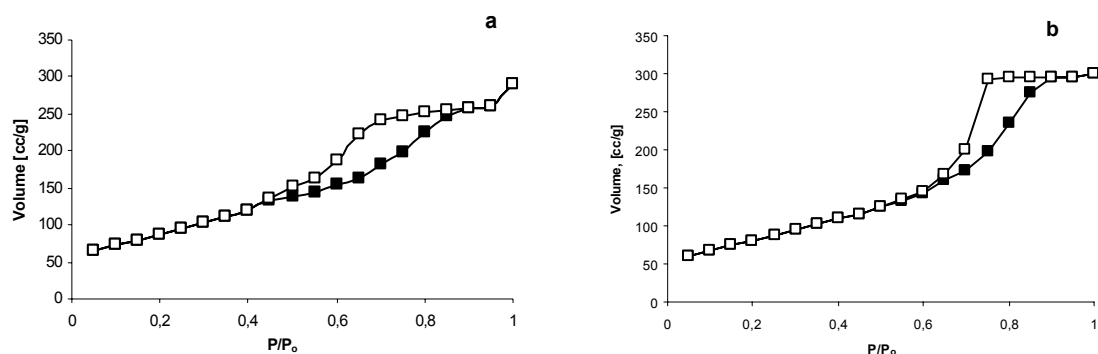


Рисунок 19 - Изотерма адсорбции (■)-десорбции (□) N_2 при 77K на нанокластерах: (a) ШУ и (b) НА.

Однако если НА можно отнести к корпускулярным адсорбентам, то углерод, полученный из устойчивой водной дисперсии ШУ, имеет изотерму адсорбции, аналогичную монтмориллониту, отличительной особенностью которой является изменяющаяся сорбционная емкость за счет подвижности наночастиц, формирующих стенки пор. В случае шунгитового углерода изменение сорбционной емкости происходит благодаря порам, образованным изогнутыми графенами. Общий объем пор составляет 0.475 и 0.45 cm^3/g , а средний радиус пор 3.4 и 3.1 нм для НА и ШУ, соответственно.

Озонирование НА приводит к незначительному увеличению удельной поверхности НА и к существенному росту концентрации КСГ, прежде всего карбоксильных групп. Удельная поверхность нанокластеров ШУ напротив, уменьшается при озонировании, что может быть связано с высокой подвижностью графеновых фрагментов в кластерах ШУ и формированием непроницаемых пленок.

Глава 6 Каталитическая активность наночастиц углерода

1. Каталитическая активность фуллеренов и шунгитов проверялась в тестовом эксперименте на реакции гидрогинолиза бензилфенилового эфира (БФЭ) в присутствии тетралина, моделирующей процессы термических превращениях сложных органических систем, например, углей. Опыты с БФЭ в среде тетралина проводили во вращающемся микроавтоклаве под давлением водорода ($P_{нач} = 5$ МПа) при температуре 300-320°C и продолжительности реакции 60 - 360 мин. Время нагрева и охлаждения автоклава не превышало 3-5 мин. Одинаковая селективность и близкая каталитическая активность получена на образцах шунгитов Ш-I Ш и Ш-I М, отличающихся на два порядка по удельной поверхности и на порядок по электрохимической емкости (таблица 6). Синтетический фуллерен проявляет одинаковую селективность с шунгитом Ш-I Ш, но его каталитическая активность во много раз превосходила все испытанные катализаторы.

Таблица 6 - Термолиз БФЭ на порошке Ш-1Ш, наночастицах ШУ и фуллерене при 300°C

Катализатор	—	1.8% Ш-1Ш	Наночастицы ШУ	1.6% Фуллерен
Б:Т: Ф (mol)	0:2:1.5	0:2:1	0:2:1	0:2:1
$k_{\text{ether}}, \text{сек}^{-1}, *10^5$	2.24 ± 0.2	14.1 ± 0.5	149	146

Б: Т: Ф - бензол, толуол и фенол в мольном соотношении

Наночастицы ШУ, которые были получены при конденсации водной дисперсии, позволили увеличить скорость термолиза тетралина при 300°C в 10 раз (таблица 6).

2. Для проверки каталитической способности углеродных наночастиц по отношению к окислительно-восстановительным реакциям проведено исследование кинетики изменения парамагнетизма спинового зонда.

Водную дисперсию ШУ концентрировали на вакуумном испарителе до концентраций 2 мг/мл Sh1(1) и 0.2 мг/мл. Sh1(2). К водным растворам фуллерена и наночастиц ШУ добавляли стабильный радикал - 1-оксил-2,2,6,6-тетраметил-4-оксопиперидин (спиновый зонд 4-Охо-TEMPO) 0.1 мМ и наблюдали кинетику изменения парамагнетизма зонда после добавления FeSO_4 (10^{-3} - 10^{-4} М) вследствие его восстановления до диамагнитного гидроксиламина и последующего окисления активных форм кислорода вновь до нитроксила.

Различие между системами хорошо видно на рисунке 20. В присутствии наночастиц углерода первоначальное уменьшение и последующий рост интенсивности сигнала парамагнитного зонда (концентрации радикалов) был всегда больше, чем в контроле, что может свидетельствовать о прооксидантных свойствах наночастиц в данных условиях. Обнаруженный прооксидантный эффект пропорционален концентрации наночастиц углерода и FeSO_4 . В отсутствие углерода парамагнетизм зонда не восстанавливался.

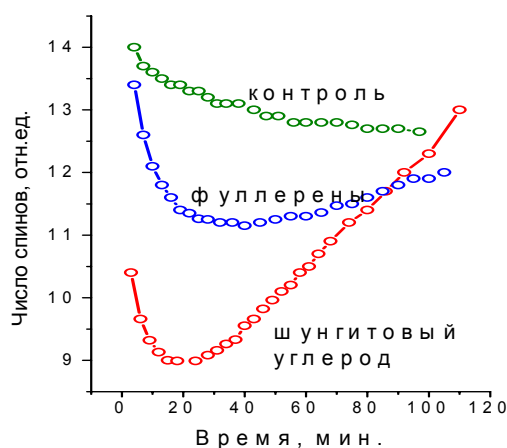


Рисунок 20 - Изменение концентрации парамагнитного зонда в присутствии дисперсий наночастиц шунгитового углерода, фуллеренов и раствора зонда с FeSO_4 (контроль)

3. Для оценки каталитической активности НА использовали реакцию разложения озона. Каталитическую активность проявляют НА от разных производителей. При взаимодействии озона с НА доминирующим процессом является 100 % разложение озона. Каталитическая активность НА оказалась равной $5.7 \cdot 10^{19}$ молекул/с·г или $2 \cdot 10^{17}$ молекул/с·м² и сопоставима с активностью наиболее эффективных катализаторов разложения озона гопталюма и диоксида марганца на пенокорунде - $1\text{--}6 \cdot 10^{19}$ молекул/с·г.

Активность НА критична по отношению к распределению частиц по размерам и уменьшается на два порядка, если средний размер частиц НА превышает 200 нм. Присутствие в НА каталитически активных металлов: Fe (0.023-1.29), Cu (0.01-0.58), Cr (0.001-0.029) и Ni (0.001-0.16) позволяет рассматривать их в качестве готовых наноструктурированных металлических катализаторов на углеродных носителях.

4. Для определения влияния структурно-морфологических и физико-химических свойств поверхности углеродных носителей на каталитическую активность ультрадисперсной платины в реакции разложения пероксида водорода сравнивали промышленный активированный уголь марки АГ-3, имеющий планарную структуру базисных частиц, и Ш-1Н глобулярные агрегаты, которого собраны из непланарных графенов размером менее 1 нм.

Шунгитовый углерод в природном образце Ш-1Н прошел стадию конденсации из водной дисперсии. Несмотря на одинаковую, в основном, химическую природу и близкие размеры первичных частиц (0.5 - 1 нм), адсорбенты имеют различные адсорбционные характеристики. Адсорбцию платины на носители проводили из раствора кристаллогидрата платинохлористоводородной кислоты ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) с исходной концентрацией 3.76 мг Pt/мл. Высушенный осадок восстанавливали в токе водорода со скоростью 10 мл/мин в течение трех часов. Степень заполнения катализатора составила 0.0099 и 0.011 для Ш-1Н и ГАУ, соответственно. Для определения среднего размера платины использовали метод рентгеновской дифракции (РД), определяя область когерентного рассеяния по дифракционному максимуму (111) по формуле Селякова – Шерера.

Каталитическую активность исследуемых адсорбентов и адсорбционных платиновых катализаторов, приготовленных на их основе, оценивали по модельной реакции разложения пероксида водорода при трех температурах: 293, 298, 303 К. Скорость реакции измеряли по объему выделившегося кислорода за время полного разложения перекиси. По этим данным строили кривые $\text{Ln}[V(\text{O}_2\infty) - V(\text{O}_2)] = f(t)$ (первый порядок

реакции) (рисунок 21) и рассчитывали константы скорости реакции и энергию активации в координатах уравнения Аррениуса.

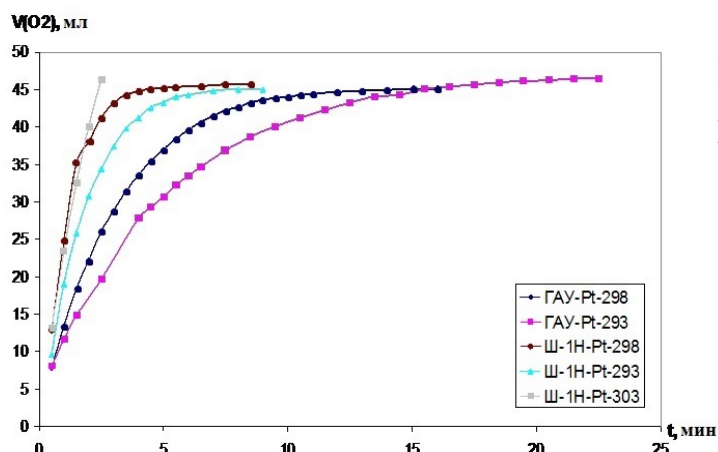


Рисунок 21 - Кинетические кривые разложения перекиси водорода на шунгитовом углероде (Ш-1Н) и активированном угле (ГАУ) при температуре 293, 298, 303К

Полученные результаты показывают, что наибольшей активностью обладает образец Pt/Ш-1Н. Эффективная константа скорости на нем в три раза превышает величину константы на образце Pt/ГАУ. Причина аномально высокой активности Ш-1Н связана с необычно низким для распада пероксида водорода значением величины энергии активации: 28.0 кДж/моль, тогда как для ГАУ - 77.9 кДж/моль. Подобная низкая величина энергии активации была получена ранее для катализатора Pt/Al₂O₃ - 34.6 кДж/моль. (Хасанов и др., 1960, * в таблице 7)

При одинаковых степенях заполнения поверхности активным металлом, общее содержание платины в образце Pt/ГАУ выше почти в два раза, из-за большей величины удельной поверхности. В то же время удельная активность в расчете на атом платины на носителе Ш-1Н почти на порядок превышает активность на ГАУ (таблица 7).

Таблица 7- Активность катализаторов (а) при 293 К и энергия активации (E_A)

Образец	a , молек/(с·г), $\times 10^{-20}$	a , молек/(с·м ²), $\times 10^{-18}$	a , молек/(с·атом Pt)	E_A , кДж/моль
Pt/Ш-1Н	5.7	1.7	13.4	28.0
Pt/ГАУ	1.8	0.2	1.6	77.9
Pt-чернь	1.0	4.1	2.7	51.0
Pt/Al ₂ O ₃	0.7*		5.7*	34.6*

Полученный результат высокой активности можно объяснить тем, что платина находится на поверхности катализатора Ш-1Н в атомарном виде, тогда как на поверхности ГАУ - в виде кристаллитов со средним размером ~3.8 нм, по данным РД. На дифрактограмме Pt/Ш-1Н пик платины отсутствует. Наличие и равномерное распределение платины на ШУ подтверждено с помощью ПЭМ (Рис.22). Полученные

результаты хорошо согласуются с теорией аггравации (рекуперации) Н.И. Кобозева, согласно которой в реакции разложения пероксида водорода наибольшей активностью обладают «ансамбли», состоящие из одного атома. При экзотермических реакциях на гетерогенных катализаторах может происходить частичный захват энергии решеткой катализатора и ее удерживание в «ловушках», если они являются в то же время активными центрами. В дальнейшем эта захваченная энергия может быть отдана молекуле субстрата.

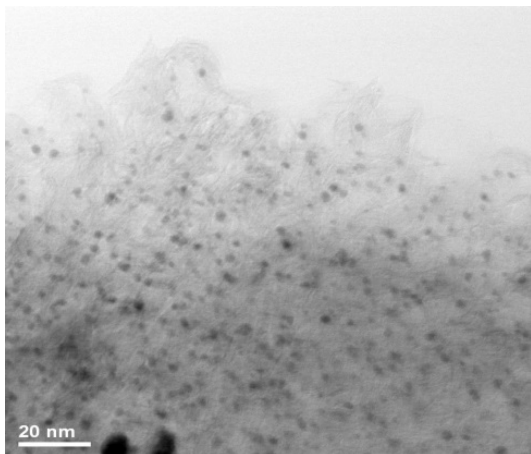


Рисунок 22 - Изображение частиц платины на шунгитовом углероде, полученном при конденсировании водной дисперсии, метод ПЭМВР
Масштаб-20 нм.

Низкая структурная чувствительность реакций на углеродных носителях объяснялась слабым электронным взаимодействием частиц металла с носителем. Для Ш-ІН вследствие кластерно-агрегатной морфологии поверхности, сформированной графеновыми фрагментами, электронная структура по свойствам приближается к более активным оксидным материалам. Полученные результаты по активации подтверждаются данными Оже-спектроскопии о проявлении взаимодействия между графеновыми фрагментами в глобулярном кластере ШУ, конденсированного из водной дисперсии (рисунок 11).

Глава 7 Гибридные системы в высокоуглеродистых шунгитах

Подход, предложенный и реализованный при выделении и стабилизации глобулярных агрегатов шунгитового углерода, был скорректирован применительно к шунгитам ІІІ разновидности, представленных гибридом глобулярный углерод-кремнезем при соотношении $\sim 30/60$. Формирование гибридного шунгитового материала происходило в водной среде в относительно мягких условиях. Предполагается, что органо-минеральный комплекс изначально представлял коллоидную систему, конденсация которой привела к образованию геля, твердеющего с образованием конденсационных (слабых) и кристаллизационных (прочных) контактов. Разработан способ дезагрегации гибридных наночастиц (патент 2448899), позволяющий унифицировать шунгитовое сырье, убирая подвижные элементы на стадии измельчения. Микрофотография полученного

гибридного нанопорошка (ГНП) представлена на рисунке 23(б), для сравнения приведено изображение порошка, получаемого по традиционной технологии многоступенчатого измельчения и сепарации, размер частиц < 40 мкм (рисунок 23 а).

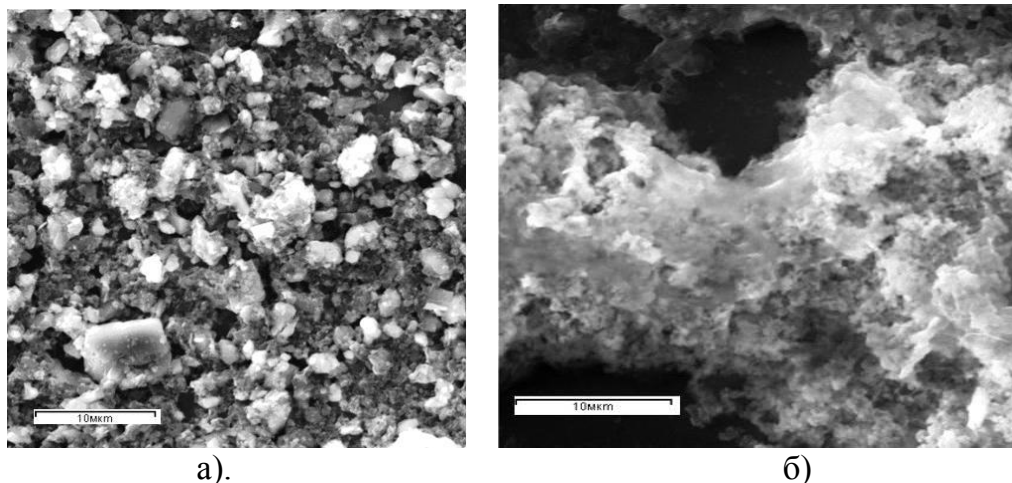


Рисунок 23 - Изображения СЭМ порошков шунгита III разновидности: (а) порошок размер частиц < 40 мкм, (б) ГНП (патент № 2448899), размер частиц < 1 мкм. Масштаб – 10 мкм.

В отличие от порошков шунгита, полученных традиционными способами, на изображении ГНП видны не отдельные частицы, а образованные ими вторичные структуры в виде цепочек и сеток.

Однородность размеров компонентов гибридной структуры наночастиц углерода и кремнезема < 100 нм предопределили высокие прочностные свойства природного шунгитового «композита» и позволили получить порошок со средним размером частиц 100 нм и узким распределением по размерам, со структурирующей способностью и удельной поверхностью – 100-120 м²/г. В отличие от ранее используемых порошков шунгита гибридный нанопорошок характеризуется стабильными во времени физико-химическими свойствами. В главе приведены результаты исследования нанопорошка шунгита ГНП в качестве катализатора и наполнителя.

Реакцию разложения озона использовали в качестве модельной реакции для оценки каталитической активности наноразмерных частиц шунгита. Скорость разложения озона на стандартном порошке шунгита III составляет $2.4 \cdot 10^{17}$ молекул/с·г, тогда как для наноразмерного гибрида скорость процесса достигает $2 \cdot 10^{18}$ - $5 \cdot 10^{18}$ молекул/с·г.

Введение наноразмерного порошка в полимерные матрицы различной полярности приводит к увеличению однородности распределения наполнителя в полимере и к формированию однородной структуры полимера, что сказывается на увеличении физико-механических и специальных свойств композиций. Структурная однородность

матрицы – неполярного полипропилена (ПП) при введении наноразмерного гибрида отражается в уменьшении размера кристаллитов ПП с нескольких мкм до ~100 нм по сравнению со стандартным порошком шунгита. При наполнении ПП наноразмерным порошком относительное удлинение при разрыве при концентрациях 5 и 10 об.%, составляет 450 и 70% соответственно, тогда как стандартный порошок «охрупчивается» ПП уже при 5 об.%, а относительное удлинение не превышает 15 %.

Композицию на основе водорастворимой карбамидоформальдегидной смолы марки КФ-НФП готовили по технологии, используемой для прессования древесностружечных плит (ДСп): $T_{\text{прес.}}=200^{\circ}\text{C}$, давление $P=2.5$ МПа, скорость прессования $\xi=0,35$ мин/мм. Модификация композиции наноразмерным гибридным порошком в количестве (Φ) 0-20 масс.% от содержания КФ-НФП показала, что по сравнению с контролем прочность при статическом изгибе увеличилась на 41%, а прочность при растяжении перпендикулярно пласти плиты выросла на 104%. Полученные концентрационные зависимости приведены на рисунке 24а.

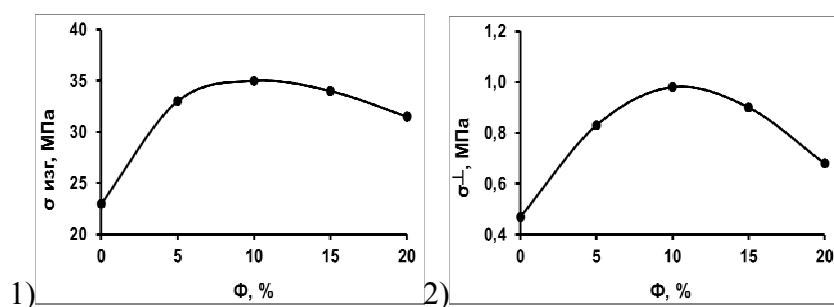


Рисунок 24а - Зависимости показателей прочности композиций ДСП от концентрации наноразмерного гибридного порошка (Φ):
1) при статическом изгибе,
2) при растяжении перпендикулярно пласти плиты.

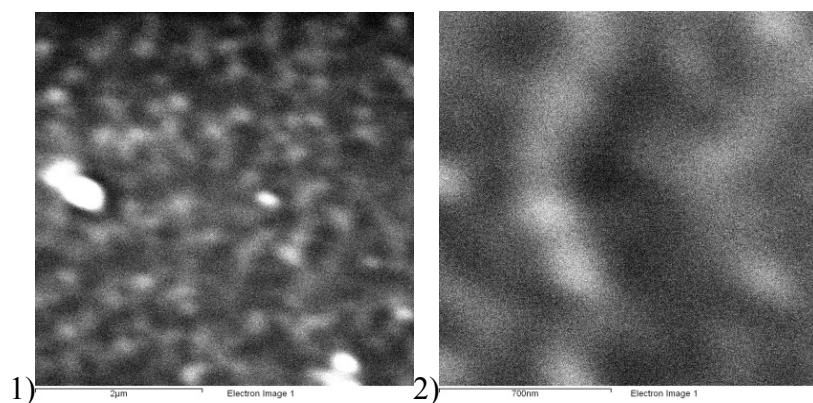


Рисунок 24б - Электронная микроскопия пленки, полученной при конденсации водной дисперсии наночастиц ШУ: «сетка» (вторичная структура) наночастиц; масштаб - 2 мкм (1); цепочка наночастиц, образующих «сетку»; масштаб - 700 нм (2);

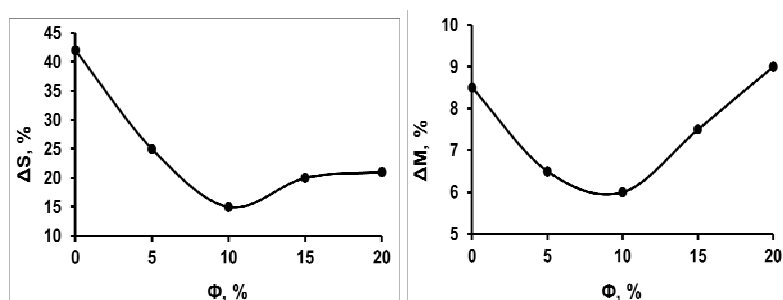


Рисунок 24в - Зависимость показателей разбухания по толщине (ΔS) и водопоглощения (ΔM) от концентрации наноразмерного гибридного порошка (Φ).

Кроме того, введение наноразмерного гибридного порошка приводит к значительному уменьшению разбухания и водопоглощения композиций, что свидетельствует о повышении их водостойкости (рисунок 24в). Оптимальные характеристики для всех анализируемых свойств композиции соответствует составу с концентрацией наполнителя 10 мас.%. Наблюдаемый эффект позволяет объяснить способность наноразмерного гибридного порошка (также как и кластеров ШУ) образовывать вторичные структуры в виде цепочек и трехмерных сеток (рисунок 24б), служащих каркасом для полимерной матрицы и выполняющих роль полупроницаемой мембраны, снижающей водопоглощение.

Таким образом, экспериментально подтверждена активность НГП - нового многофункционального наполнителя полимерных композиционных материалов.

Выводы

1. Установлено, что шунгитовый углерод (ШУ), несмотря на различие природных факторов, влияющих на формирование метастабильного углерода шунгитов разных месторождений, характеризуется многоуровневой структурной организацией и комплексом физико-химических свойств, связанных со специфическим взаимодействием наноструктурных элементов углерода с водой и их двухуровневой агрегацией. Это позволяет рассматривать ШУ в качестве природного источника наночастиц углерода.

2. Выделен и охарактеризован минимальный (основной) структурный элемент (ОСЭ) ШУ - непланарный графен, размером 0.4-0.7 нм, массой ~ 284 m/z и дипольным моментом ~ 6.2 Д обеспечивающий взаимодействие и стабилизацию углеродных наночастиц в воде. Агрегация ОСЭ ведет к образованию первичных глобулярных агрегатов 5-6 нм, а их взаимодействие приводит к появлению вторичных кластеро-агрегатов размерами 10-100 нм.

3. Конденсация водной дисперсии нанокластеров шунгитового углерода приводит к образованию 3-х мерной углеродной сетки с характерными микро- и субмезопорами $<0.7 - 5.0$ нм., размеры которых коррелируют с величиной основных структурных элементов и с размерами первичных глобулярных агрегатов ШУ. Активация ШУ обеспечивается за счет пористой структуры с изменяющейся сорбционной емкостью, вызванной подвижностью графеновых фрагментов, образующих стенки пор.

4. Окислительное модифицирование ШУ озоном приводит к общему значительному увеличению кислородных групп на его поверхности с преимущественным ростом фенольных, лактонных групп и «нефункционального» кислорода. Специфика

взаимодействия ШУ с озоном заключается в отсутствии оксида углерода в продуктах реакции и в нестационарной колебательной кинетике скорости реакции образования CO_2 , которые определяются особенностями структурной организации ШУ.

5. Показано, что озонирование является эффективным методом, позволяющим создавать требуемые структурные композиции, путем изменения величины удельной поверхности, пористости (распределения пор по размерам), что расширяет перспективы использования шунгитов в различных областях в качестве адсорбентов, катализаторов и носителей активной фазы, наполнителей.

6. Полученные эффекты активации и стабилизации наноструктурных элементов шунгитового углерода и их кластеров подтверждены на модельных каталитических системах (реакция термолитиза тетралина, окислительно-восстановительных реакциях), адсорбционных процессах и в композициях с различными по полярности полимерами.

7. Дезагрегация шунгитовых гибридных (углерод-кремнезем) наночастиц позволяет унифицировать шунгитовое сырье, убрав подвижные элементы-примеси на стадии измельчения. Однородная структура гибрида определяет высокие прочностные свойства природного шунгитового композита и позволяет получить наноразмерный порошок с узким распределением частиц по размерам, удельной поверхностью 100-120 $\text{м}^2/\text{г}$ и высокой структурирующей способностью для применения в качестве наполнителя и катализатора.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. **Рожкова, Н. Н.** Наноглерод шунгитов / Н. Н. Рожкова. – Петрозаводск : КарНЦ РАН, 2011. - 100 с.
2. Пат. 2448899 Российская Федерация, МПК С 01 В 31/00, С 09 С 1/44. Способ переработки шунгита / Рожков С. С., **Рожкова Н. Н.**; заявитель и патентообладатель УРАН ИГ КарНЦ РАН. - 2010133024/05 ; заявл. 05.08.10 ; опубл. 27.04.12.
3. Kovalevski, V. V. Fullerene-Like Structures in Shungite and Their physical properties / V. V. Kovalevski, **N. N Rozhkova**, A.Z. Zaidenberg, A.N. Yermolin // Mol. Mat. - 1994. - V. 4. - P. 77-80.
4. «The ECS Fullerene Symposium» (1995 ; Reno, NJ). «The ECS Fullerene Symposium», May 21-26. – 1995: Proceedings / Zaidenberg A.Z., Kovalevski V.V., **Rozhkova N.N.** Spheroidal fullerene-like carbon in shungite rock - P. 24-27.
5. Zaidenberg, A. Z. Physical chemical model of fullerene-like shungite carbon / A. Z. Zaidenberg, **N. N. Rozhkova**, V. V. Kovalevskii, D. C. Lorents, J. Chevallier // Mol. Mat. - 1996. - V. 8. - P. 107-110.
6. Зайденберг, А. З. О фуллереноподобных структурах шунгитового углерода / А. З. Зайденберг, В. В. Ковалевский, **Н. Н. Рожкова**, А. Г. Туполев // Журн. физ. химии. - 1996. - Т. 70. - №1. - С. 107-110.

7. Solovieva, A. B. The shungite Effect on the Physico-mechanical Properties of elastomers and polypropylene / A. B. Solovieva, L. E. Neschadina, **N. N. Rozhkova**, Ju. A. Gorbatkina, I. V. Kolbanev, S. A. Wolfson // Int.J.Polymeric Mater. - 1996. - V. 26. - P. 1-7.
8. Buseck, P. R. Shungites: the C-rich rocks of Karelia, Russia / P. R. Buseck, L. P. Galdobina, V. V. Kovalevski, **N. N. Rozhkova**, J. W. Valley and A. Z. Zaidenberg // Canadian Mineralogist. - 1997. - V. 35, № 6. - P. 1363-1378.
9. **Рожкова, Н. Н.** Влияние механического диспергирования на характер вымывания металлов из шунгитовых пород / **Н. Н. Рожкова**, А. З. Зайденберг, И. В. Кочнева // Проблемы геоэкологии Карелии: сб.ст. / Петрозаводск - 1997. - С. 82-89.
10. Нещади́на, Л. В. Особенности влияния шунгита на физико-механические характеристики резин на основе этилен-пропиленовых каучуков / Л. В. Нещади́на, А. Б. Соловьева, **Н. Н. Рожкова**, Ю. К. Пирогов // Каучук и резина. – 1998. – № 2. - С. 36-39.
11. Zaidenberg, A. Z. Shungite carbon and fullerenes / A. Z. Zaidenberg, **N. N. Rozhkova**, V. V. Kovalevski, A. G. Tupolev // Fullerene Science and Technology. - 1998. - V. 6. – № 3. - P. 511-517.
12. **Rozhkova, N. N.** Distribution of trace elements in the carbon-rich shungite rocks of Karelia / N. N. Rozhkova, A. Z. Zaidenberg, A. I. Golubev // Challenges to Chemical Geology: Refereed papers from MAEGS-10. – Prague, 1998. - P. 137-144.
13. **Rozhkova, N. N.** Shungite carbon reactivity in thermal decomposition / N. N. Rozhkova, E. N. Grigorieva //Proc. of Intern. Symposium «Science and Technology for new carbons» - Tokyo, 1998. - P. 188-189.
14. Соловьева, А. Б. Органическое вещество шунгита и его физико-химическая активность в полимерных композитах / А. Б. Соловьева, **Н. Н. Рожкова**, Н. Н. Глаголев, Н. Л. Зайченко, С. Ф. Тимашев // Журн. физ. химии. - 1999. - Т. 73.-№ 2. - С. 299-305.
15. Григорьева, Е. Н. Поведение шунгитового углерода в реакциях моделирующих термических превращения угля / Е. Н. Григорьева, **Н. Н. Рожкова** // ЖПХ. - 2000. - Т. 73, Вып. 4. - С. 600-605.
16. Соловьева, А. Б. Анализ состава битумоидного органического вещества, экстрагируемого из шунгитовых пород / А. Б. Соловьева, **Н. Н. Рожкова**, Н. Н. Глаголев, Н. Л. Зайченко // Геохимия. - 2000. - № 6. - С. 685-688.
17. **Рожкова, Н. Н.** Фуллерены в шунгитовом углероде / Н. Н. Рожкова, Г. В. Андриевский // Фуллерены и фуллереноподобные структуры: сб. научн. тр./ ред. Пилипенко В.А., Поклонский Н.А. - Минск, 2000. - С. 63-68.
18. **Rozhkova, N. N.** Shungite - a carbon-mineral filler for polymeric composite materials / N. N. Rozhkova // Composite Interfaces. - 2001. – V 8. – № 3, 4. - P. 307-312.
19. **Рожкова, Н. Н.** Кинетическая и структурная активность шунгитового наполнителя в полимерных композиционных материалах // Фуллерены и фуллеренсодержащие материалы : сб. научн. тр. / ред. П.А. Витязь и др. – Минск, 2001. - С. 39-46.
20. **Rozhkova, N. N.** Activation of shungite carbon / N. N. Rozhkova, M. Owczarek, A. Mianowski // Фуллерены и фуллеренсодержащие материалы : сб. научн. тр. / ред. П. А. Витязь и др. – Минск, 2001. - С. 27-32.
21. **Rozhkova, N. N.** Role of Fullerene-like Structures in the Reactivity of Shungite Carbon as Used in New Materials with Advanced Properties/ N. N. Rozhkova // Perspectives of Fullerene Nanotechnology/ E.Osawa – Dordrecht, 2002.-P. 237-251.
22. **Рожкова, Н. Н.** Активация шунгитового углерода / Н. Н. Рожкова, М. Овчарек, А. Миановский // Геология и полезные ископаемые Карелии: сб.ст. /ред. А. И. Голубев, М. М. Филиппов. - Петрозаводск, 2002. - С. 123-129.

23. **Рожкова, Н. Н.** Многофункциональность шунгитового углерода в высоконаполненных резинах на основе нитрильного каучука / Н. Н. Рожкова, И. В. Кочнева, И. С. Пятов, С. В. Тихонова, Т. В. Бычкова // Геолого-технологические исследования промышленных минералов Фенноскандии: сб.ст. / ред. В. И. Соколов. - Петрозаводск, 2003. - С. 89-92.
24. Дубникова, И. Л., Влияние природы наполнителя на процесс кристаллизации и механические свойства наполненного полипропилена / И. Л. Дубникова, Н. Ф. Кедрина, А. Б. Соловьева, В. А. Тимофеева, **Н. Н. Рожкова**, Т. С. Зархина // Высокомолекулярные соединения, серия А. - 2003. - Т. 45. - № 3. - С. 341-348.
25. Емельянова, Г. И. Окислительное модифицирование шунгитов / Г. И. Емельянова, Л. Е. Горленко, Н. А. Тихонов, **Н. Н. Рожкова**, В. С. Рожкова, В. В. Лунин // Журн. физ. химии. - 2004. - Т. 78. - № 7. - С. 1036-1042.
26. **Рожкова, Н. Н.** Структурная организация шунгитового углерода / Н. Н. Рожкова, Е. А. Голубев, В. И. Сиклицкий, М. В. Байдакова // Фуллерены и фуллереноподобные структуры: сб. ст. / ред. П. А. Витязь и др. - Минск, 2005. - С. 100-107.
27. **Рожкова, Н. Н.** Шунгит и его модифицирование / Н. Н. Рожкова, Г. И. Емельянова, Л. Е. Горленко, В. В. Лунин // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. - 2004. - Т. XLVIII. - № 5. - С. 107-115.
28. Voigt, B. Electrical and Mechanical Properties of Melamine-Formaldehyde-Based Laminates With Shungite Filler / B.Voigt, D. H, McQueen, M. Pelis`kova, **N. Rozhkova** // Polymer.Composite. - 2005. - 26 (4). - P. 552-562.
29. Горленко, Л. Е. Влияние низкотемпературного газофазного окисления шунгитов на их структуру и каталитическую активность / Л. Е. Горленко, Г. И. Емельянова, Н. А. Тихонов, А. В. Фионов, **Н. Н. Рожкова**, В. В. Лунин // Журн. физ. химии. - 2005. - Т. 79. - № 8. - С. 1-7.
30. Avdeev, M. V. Pore structures in shungites as revealed by small-angle neutron scattering / M. V. Avdeev, T. V. Tropin, V. L. Aksenov, L. Rosta, V. M. Garamus, **N. N. Rozhkova** // Carbon. - 2006. - № 44. - P. 954-961.
31. Rozhkov, S. P. EPR spin-probe study of carbon nanoparticles hydration properties in aqueous dispersions /S. P. Rozhkov, A. S. Goryunov., **N. N. Rozhkova** // Hydrogen materials science and chemistry of carbon nanomaterials / Eds. T. E. Vezirogly et.al/- Springer Science+Bisuness Media B.V., - 2006. - P. 539-544.
32. **Rozhkova, N. N.** Water mediated modification of structure and physical chemical properties of nanocarbons / N. N. Rozhkova, A. V. Gribov, M. A. Khodorkovskii // Diamond and related materials. - 2007. - № 16. - P. 2104-2108.
33. Голубев, Е. А. АСМ-исследование агрегатов углеродных наночастиц из водных коллоидных растворов шунгитов и фуллеренов / Е. А. Голубев, **Н. Н. Рожкова**, В. Н. Филиппов // Поверхность. - 2007. - № 10. - С. 47-52.
34. Рожков, С. П. Фуллеренсодержащие фазы, получаемые из водных дисперсий наночастиц углерода / С. П. Рожков, В. В. Ковалевский, **Н. Н. Рожкова** // Журн. физ. химии. - 2007. - Т. 81. - № 5. - С. 1-8.
35. **Rozhkova, N. N.** Stabilization conditions of carbon nanoclusters in water / N.N. Rozhkova, V. S. Rozhkova, G. I. Emelianova, L. E. Gorlenko, V. V. Lunin // Karbo. - 2007.- V. LII. - № 4.- P.207-211.
36. **Rozhkova, N. N.** The effect of ozone on the structure and physico-chemical properties of ultradisperse diamond and shungite nanocarbon elements / N. N. Rozhkova, L. E. Gorlenko, G. I. Emel'yanova, M. V. Korobov, V. V. Lunin, E. Osawa // Pure & Appl. Chem. - 2009. - V. 81. - № 11. - P. 2093-2105.

37. **Rozhkova, N. N.** Structural and Physico-Chemical Characteristics of Shungite Nanocarbon as Revealed through Modification / N. N. Rozhkova, G. I. Emel'yanova, L. E. Gorlenko, A. Jankowska, M. V. Korobov, V. V. Lunin // Smart Nanocomposites. - 2010. - V. 1. - Is. 1. - P. 71-90.
38. Емельянова, Г. И. Влияние условий формирования структуры на физико-химические свойства озонированных шунгитов / Г. И. Емельянова, Л. Е. Горленко, **Н. Н. Рожкова**, М. Н. Румянцева, В. В. Лунин // Журн. физ. химии. - 2010. - Т. 84. - № 8. - С. 1-6.
39. **Рожкова, Н. Н.** Агрегация наночастиц углерода в шунгитах и ультрадисперсных алмазах / Н. Н. Рожкова // Ученые записки Петрозаводского гос. университета. - 2010. - № 2 (107). - С. 107-109.
40. **Рожкова, Н. Н.** Адсорбционные и каталитические свойства детонационного ультрадисперсного алмаза / Н. Н. Рожкова, Л. Е. Горленко, Г. И. Емельянова, В. В. Лунин // «Озон и другие экологически чистые окислители. Наука и технологии»: Сборник трудов. – М., 2010. - С. 16-32.
41. **Рожкова, Н. Н.** От устойчивой водной дисперсии наночастиц углерода к кластерам метастабильного углерода шунгитов / Н. Н. Рожкова, Г. И. Емельянова, Л. Е. Горленко, А. В. Грибанов, В. В. Лунин // Физика и химия стекла. - 2011. – Т. 37. - № 6. - С. 853-859.
42. **Рожкова, Н.Н.** Роль непланарных графеновых частиц в формировании нанокластеров шунгитового углерода / Н. Н. Рожкова // Геология Карелии от архея до наших дней. Посвящен 50-летию Института геологии Карельского научного центра РАН.: сб. доклад. / Щипцов В.В. – Петрозаводск, 2011. – С. 180-187.
43. Каманина, Н. В. Светоиндуцированное изменение показателя преломления в наноструктурированных полиимидных системах с шунгитами / Н. В. Каманина, С. В. Серов, Н. А. Шурпо, **Н. Н. Рожкова** // Письма в ЖТФ, - 2011. - Т. 37, Вып. 20. - С. 16-22.
44. Хайруллин, А. Р. Статическая диэлектрическая поляризация структурных элементов шунгитового углерода в растворителях бензолового ряда / А. Р. Хайруллин, Т. П. Степанова, **Н. Н. Рожкова**, С. Н. Гладченко // Научно-технические ведомости СПбГПУ. - 2012. - № 4 (153). - С. 111-114.
45. **Rozhkova, N. N.** Catalytic Activity of Nanodiamonds in Redox Process / N. N. Rozhkova, L. E. Gorlenko, G. I. Yemelyanova, V. V. Lunin, E. Ōsawa // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. - 2012. - V. 20. - Is. 4-7. - P. 622-627.
46. **Рожкова, Н. Н.** Агрегация и стабилизация наночастиц углерода шунгитов // Экологическая химия. - 2012. - № 4. - С. 240-251.